

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mato Vidaković

Zagreb, 2012 godina.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentor:

Prof. dr. sc. Krešimir Grilec

Student:

Mato Vidaković

Zagreb, 2012 godina.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći stečena znanja tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem se prof. dr. sc. Krešimiru Grilecu voditelju ovog diplomskog rada na stručnoj pomoći, i nadasve na savjetima za najbrži i najbolji put izrade ovog rada. Također se zahvaljujem tehničkom osoblju Katedre za materijale i tribologiju za pomoć prilikom izvođenja pokusa.

Mato Vidaković



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za diplomske ispite studija strojarstva za smjerove:
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment, inženjerstvo
materijala i mehatronika i robotika

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa:	
Ur.broj:	

DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **MATO VIDAKOVIĆ**

Mat. br.: 1191001700

Naslov rada na
hrvatskom jeziku:

TROŠENJE CJEVOVODA PROCESOM EROZIJE

Naslov rada na
engleskom jeziku:

WEAR OF PIPELINES WITH EROSION PROCESS

Opis zadatka:

Cjevovod je sustav cijevi za prijevoz robe najčešće u tekućem i plinovitom stanju. Pri tome dolazi do procesa erozijskog trošenja cijevi. Razlikujemo eroziju plinom, eroziju tekućinom, eroziju udarom kapljica, kavitacijsku eroziju i u slučaju da medij koji prolazi kroz cijev sadrži krute čestice, moguća je i erozija česticama.

U ovom radu je potrebno:

- 1) Pronaći primjer trošenja cijevi iz prakse
- 2) Opisati konkretni tribosustav cjevovoda sa svim triboelementima
- 3) Navesti materijale i opisati postupke zaštite od erozije plinom i erozije kapljinom
- 4) Analizirati tragove trošenja
- 5) Identificirati materijal cijevi
- 6) Analizirati rezultate i dati zaključak.

Zadatak zadan:

26. travnja 2012.

Zadatak zadao:

K. Grilec
Prof.dr.sc. Krešimir Grilec

Rok predaje rada:

28. lipnja 2012.

Predviđeni datum obrane:

4., 5. i 6. srpnja 2012.

Predsjednik Povjerenstva:

F. Čajner
Prof. dr. sc. Franjo Čajner

SADRŽAJ

SADRŽAJ	I
POPIS SLIKA	V
POPIS TABLICA.....	VIII
POPIS OZNAKA	IX
SAŽETAK.....	X
1. UVOD.....	1
2. TROŠENJE MATERIJALA CJEVOVODA.....	4
2.1. Kemija i elektrokemija korozije.....	4
2.1.1. Unutarnja korozija plinovoda.....	4
2.2. Vrste korozije.....	5
2.2.1. Točkasta i pukotinska korozija	5
2.2.2. Korozijsko pucanje pod naprezanjem (SCC).....	8
2.2.3. Erozijska i kavitacijska korozija i korodiranje tarnih površina.....	8
2.2.4. Jednolika korozija ugljičnog čelika.....	11
2.3. Erozijsko trošenje.....	11
2.3.1. Erozijske čestice.....	11
2.3.1.1. Eksperimentalno određivanje otpornosti na eroziju česticama.....	20
2.3.1.2. Primjeri nepredviđene erozije česticama	20
2.3.2. Erozijska kapljevina	23
2.3.2.1. Eksperimentalno određivanje otpornosti na eroziju kapljevina.....	24
2.3.2.2. Primjeri nepredviđene erozije kapljevina	25
2.3.3. Kavitacijska erozija.....	28
2.3.3.1. Eksperimentalno određivanje otpornosti na kavitacijsku eroziju	29
2.3.3.2. Primjeri nepredviđene erozije kapljevina (kavitacijom).....	30
2.4. Čimbenici koji djeluju na koroziju plinovoda.....	33
2.4.1. pH.....	33
2.4.2. Oksidirajući agensi.....	33
2.4.3. Temperatura	33
2.4.4. Brzina strujanja fluida	34
2.4.5. Smično naprezanje stijenki	34
2.4.6. Dimenzija čestica	34
2.4.7. Kemijski sastav i koncentracija.....	35
2.4.8. Viskoznost fluida	36
3. PREVLAKE I SLOJEVI OTPORNI NA EROZIJSKO TROŠENJE	37
3.1. Samotekuć legure	37
3.1.1. Preduvjeti, zahtjevi i rubni uvjeti	38
3.1.1.1. Konstrukcijski preduvjeti i rubni uvjeti	38
3.1.1.2. Troškovi	38
3.1.1.3. Materijali.....	39
3.1.1.3.1. Prikladni osnovni materijali	39
3.1.1.3.2. Poželjno toplinski obrađeno stanje prije prevlačenja.....	39
3.1.1.3.3. Poželjno stanje površine prije prevlačenja.....	39

3.1.2.	Postupci prevlačenja	40
3.1.2.1.	Pregled varijanti postupka.....	40
3.1.2.2.	Mogući i tehnički/ekonomski opravdane debljine slojeva.....	40
3.1.3.	Svojstva obratka.....	40
3.1.3.1.	Rizik promjene mjera i oblika.....	40
3.1.3.2.	Mogućnosti naknadne obrade i toplinske obrade.....	41
3.1.3.3.	Ravnomjernost debljine sloja, održanje konture.....	42
3.1.3.4.	Otpornost na trošenje	42
3.1.3.5.	Ostala svojstva	42
3.1.3.5.1.	Dinamička izdržljivost	42
3.1.3.5.2.	Tvrdoća	43
3.1.3.6.	Kontrola	43
3.2.	Metalni karbidi.....	44
3.2.1.	Pretpostavke, zahtjevi i rubni uvjeti.....	45
3.2.1.1.	Konstruktivski preduvjeti i rubni uvjeti	45
3.2.1.2.	Isplativost/troškovi.....	45
3.2.1.3.	Materijali.....	46
3.2.1.3.1.	Prikladni osnovni materijali	46
3.2.1.3.2.	Poželjno toplinski obrađeno stanje prije prevlačenja.....	46
3.2.1.3.3.	Poželjno stanje površine prije prevlačenja.....	46
3.2.2.	Postupci prevlačenja	46
3.2.2.1.	Pregled varijanti postupka.....	46
3.2.2.2.	Mogući i tehnički/ekonomski opravdane debljine slojeva.....	47
3.2.3.	Svojstva obratka.....	47
3.2.3.1.	Rizik promjene mjera i oblika.....	47
3.2.3.2.	Mogućnosti naknadne obrade i toplinske obrade.....	47
3.2.3.3.	Ravnomjernost debljine sloja, održanje konture.....	47
3.2.3.4.	Otpornost na trošenje	47
3.2.3.5.	Ostala svojstva	48
3.2.3.5.1.	Dinamička izdržljivost	48
3.2.3.5.2.	Tvrdoća	48
3.2.3.6.	Kontrola	48
3.3.	Metalni oksidi.....	49
3.3.1.	Preduvjeti, zahtjevi i rubni uvjeti	50
3.3.1.1.	Konstruktivski preduvjeti i rubni uvjeti	50
3.3.1.2.	Isplativost/troškovi.....	50
3.3.1.3.	Materijali.....	51
3.3.1.3.1.	Prikladni osnovni materijali	51
3.3.1.3.2.	Poželjno toplinski obrađeno stanje prije prevlačenja.....	51
3.3.1.3.3.	Poželjno stanje površine prije prevlačenja.....	51
3.3.2.	Postupci prevlačenja	52
3.3.2.1.	Pregled varijanti postupka.....	52
3.3.2.2.	Mogući i tehnički/ekonomski opravdane debljine slojeva.....	52
3.3.3.	Svojstva obratka.....	52
3.3.3.1.	Rizik promjene mjera i oblika.....	52
3.3.3.2.	Mogućnosti naknadne obrade i toplinske obrade.....	53
3.3.3.3.	Ravnomjernost debljine sloja, održanje konture.....	53
3.3.3.4.	Karakteristike trošenja	53
3.3.3.5.	Ostala svojstva	53
3.3.3.5.1.	Dinamička izdržljivost	54

3.3.3.5.2. Tvrdća	54
3.3.3.6. Kontrola	54
3.4. Slojevi za zaštitu od korozije i trošenja.....	55
3.4.1. Pretpostavke, zahtjevi i rubni uvjeti.....	55
3.4.1.1. Konstrukcijske pretpostavke	55
3.4.1.2. Troškovi	56
3.4.1.3. Materijali.....	56
3.4.1.3.1. Prikladni osnovni materijali	56
3.4.1.3.2. Poželjno toplinski obrađeno stanje prije obrade	56
3.4.1.3.3. Poželjno stanje površine prije obrade	56
3.4.1.3.4. Dodatni materijali	57
3.4.1.4. Ostali preduvjeti.....	57
3.4.2. Postupci prevlačenja	57
3.4.2.1. Pregled varijanti	57
3.4.2.2. Moguće/tehnički opravdane debljine slojeva.....	58
3.4.3. Svojstva obratka.....	58
3.4.3.1. Rizik promjene mjera i oblika.....	58
3.4.3.2. Mogućnosti naknadne obrade i toplinske obrade.....	58
3.4.3.3. Ravnomjernost debljine sloja, održanje konture.....	58
3.4.3.4. Otpornost na trošenje	59
3.4.3.5. Ostala svojstva: čvrstoća, dinamička izdržljivost, tvrdća, otpornost na koroziju	59
4. LABARATORIJSKO ISPITIVANJE MATERIJALA	60
4.1. Povijesni pregled razvoja mikroskopije	60
4.1.1. Razvoj svjetlosnih (optičkih) mikroskopa	60
4.1.2. Elektronski mikroskopi	61
4.1.2.1. Transmisijski elektronski mikroskop	61
4.1.2.2. Skenirajući elektronski mikroskop (SEM).....	62
4.1.2.3. Environmental Scanning Electron Microscope (ESEM).....	63
4.1.2.4. Osnovne razlike između SEM-a i ESEM-a.....	63
4.2. Skenirajući elektronski mikroskop (SEM).....	64
4.2.1. Sastavni dijelovi SEM-a.....	64
4.2.2. Načelo stvaranja slike	65
4.2.3. Elektronska optika.....	65
4.2.3.1. Leće.....	65
4.2.3.2. Rezolucija	66
4.2.3.3. Veličina točke	66
4.2.3.4. Opseg interakcije.....	66
4.2.3.5. Ubrzanje elektrona naponom	66
4.2.4. Vrste signala.....	67
4.2.4.1. Sekundarni elektroni	67
4.2.5. „Backscattered“ elektroni	67
4.2.6. Dubina polja.....	68
4.2.7. Mikroanaliza	69
4.2.7.1. Specifične X-zrake (rendgenske zrake)	69
4.2.7.2. Linije X-zraka	69
4.2.7.3. Mapiranje X-zraka	70
4.2.7.4. Analiza X-zraka	70

5. EKSPERIMENTALNI DIO	71
5.1. Kemijska analiza erodirane površine cjevovoda	71
5.2. Identifikacija polimernog materijala cjevovoda.....	78
5.2.1. Proba gorenja	79
5.2.2. Gustoća materijala.....	81
6. ZAKLJUČAK.....	84
PRILOZI.....	85
LITERATURA.....	86

POPIS SLIKA

Slika 1.	Proces galvanske korozije kad je jedan metal u elektrolitu [5]	5
Slika 2.	Točkasta korozija [5]	6
Slika 3.	Točkasta korozija [5]	7
Slika 4.	Točkasta korozija [5]	7
Slika 5.	Pucanje pod naprezanjem [5]	8
Slika 6.	Erozija [5]	9
Slika 7.	Kavitacijska korozija [5]	10
Slika 8.	Korodiranje tarnih površina [5]	10
Slika 9.	Jednolika korozija ugljičnog čelika [3]	11
Slika 10.	Shema procesa erozije česticama [4]	11
Slika 11.	Jedinični sudar krute čestice s trošenom površinom [4]	12
Slika 12.	Procesi trošenja erozijom česticama [4]	13
Slika 13.	Brzina erozije u funkciji kuta udara čestica za duktilne i krhke materijala [4]	13
Slika 14.	Utjecaj kuta udara čestica na erozijsko trošenje duktilnog (Al) i krhkog (staklo)	14
Slika 15.	Utjecaj kuta udara na erozijsko trošenje krutim česticama [4]	14
Slika 16.	Oblik kratera i mehanizam odnošenja kod duktilnih materijala [4]	15
Slika 17.	Oblik kratera i mehanizam propagacije pukotine kod krhkih materijala [4]	15
Slika 18.	Sposobnost apsorpcije energije čestica za čelik i gumu (kvalitativno) [4]	16
Slika 19.	Relativno trošenje nekih materijala u ovisnosti o kutu upadanja čestica, [4]	16
Slika 20.	Utjecaj veličine krutih čestica na erozijsko trošenje, [4]	17
Slika 21.	Ovisnost brzine erozije o veličini čestica, [4]	17
Slika 22.	Utjecaj brzine gibanja na erozijsko trošenje krutim česticama pri kutu upada od	18
Slika 23.	Utjecaj oblika čestica na brzinu erozije, [4]	18
Slika 24.	Ovisnost brzine erozije o temperaturi za neke materijale, [4]	19
Slika 25.	Ovisnost brzine erozije o temperaturi za neke materijale pri različitim	19
Slika 26.	Shema ispitivanja erozije česticama u struji plina, [4]	20
Slika 27.	Lopatica pjeskarilice istrošena erozijom česticama kvarcnog pjeska, [4]	20
Slika 28.	Erozija krutim česticama (oksidi otkinuti s radnih površina nošeni strujom pare) na rotoru parne turbine, [4]	21
Slika 29.	Stvaranje nabora na površini spiralnog kućišta rotacijske pumpe izrađenog od feritno-austenitnog čeličnog lijeva, medij: 95%-na H_2SO_4 s 4 % krutih čestica Fe_2SO_4 , $Al_2(SO)_4$ i $MgSO_4$, [4]	21
Slika 30.	Uzdužni žljebovi na cijevi za transport krutih tvari. Materijal: poboljšani čelik St70 (EN oznake E360), mješavina vode i pijeska (4:1), [4]	21
Slika 31.	Poprečni valići na stijenci bubnja za miješanje od konstrukcijskog čelika u području lopatica za miješanje. Mješavina: finije i grublje čestice kvarca ≤ 3 mm, [4]	22
Slika 32.	Nabori i uzdužne brazde na odvajaču prašine iz plinova izgaranja u termoelektrani na ugljen, Al-Si legura, [4]	22
Slika 33.	Udarom trošenje mlazom na čeonj strani (P) udarne ploče od manganskog čelika mlina za mljevenje ugljena kao posljedica izravnog djelovanja čestica ugljena i stvaranjem nabora (S) zbog erozijskog djelovanja koje nastupa tijekom usitnjavanja ugljene prašine, [4]	22
Slika 34.	Shema procesa erozije kapljevnom [4]	23
Slika 35.	Procesi trošenja pri eroziji kapljevnom [4]	23

Slika 36.	Relativna otpornost nekih materijala na eroziju kapljevnom, [4]	24
Slika 37.	Shema ispitivanja erozije kapljevnom [4]	24
Slika 38.	Prerani umor površine nezaštićenog dijela lopatice parne turbine [4]	25
Slika 39.	Zaštita lopatice parne turbine stelitnim pločicama [4]	26
Slika 40.	Ohrapavljenje površine djelovanjem vlažne pare, iglasti uspravni ostaci materijala [4]	26
Slika 41.	Ohrapavljenje površine djelovanjem vlažne pare, zadnji stupanj lopatice turbine [4]	26
Slika 42.	Krateri s rupicama i šupljinama ispod površine na limenom dnu spremnika za odmašćivanje čelika USt 37 (EN oznaka S235) [4]	27
Slika 43.	Poprečni grebeni na vodenoj strani cjevovoda, čelik 13CrMo4-4 [4].....	27
Slika 44.	Uzdužni valići na pokretnom razdvojenom prstenu kotlovske pumpe od čelika s 13%Cr. Medij: voda bez soli [4]	27
Slika 45.	Shema procesa erozije česticama [4].....	28
Slika 46.	Procesi trošenja pri kavitacijskoj eroziji [4]	28
Slika 47.	Shema ispitivanja vibracijske kavitacije [4]	29
Slika 48.	Kavitacijska erozija izazvana strujanjem rashladnog medija na košuljici cilindra brodskog motora [4]	30
Slika 49.	Košuljica Diesel-motora oštećena kavitacijskom erozijom, [4].....	30
Slika 50.	Kavitacijska erozija rotora centrifugalne pumpe [4]	31
Slika 51.	Kavitacijska erozija propelera, [4]	31
Slika 52.	Kavitacijska erozija između dvaju dovoda ulja kliznog ležaja od bijelog metala, [4]	31
Slika 53.	Poroznost zbog kavitacijske erozije na ulaznom bridu lopatice pumpe od čelika X5CrNi13-4 [4]	32
Slika 54.	Oštećenja zbog kavitacijske erozije na ulazu vode u rotor Francisove turbine od Cr čeličnog lijeva [4]	32
Slika 55.	Oštećenje od kavitacije na kliznoj plohi hidrauličke pumpe – razdjelna ploča od posebne mjedi, slika tvrtke Brueninghaus Hydromatik GmbH, [4]	32
Slika 56.	Oštećenje od kavitacije zbog strujanja na izlaznim otvorima hidrauličke pumpe od nitriranog čelika, slika tvrtke Brueninghaus Hydromatik GmbH, [4].....	32
Slika 57.	Shematski prikaz dijelova elektronskog skenirajućeg mikroskopa, [8]	64
Slika 58.	Izvori signala iz uzorka, [8].....	67
Slika 59.	Efekt dubine polja skenirajućeg elektronskog mikroskopa, [8]	68
Slika 60.	Postupak nastajanja karakteristične X-zrake, [8]	69
Slika 61.	Jezgra atoma i putanje elektrona unutar ljuske atoma, [8]	70
Slika 62.	parenje polimernog uzorka.....	71
Slika 63.	Naprava za parenje polimernog uzorka	72
Slika 64.	Razlika prije i poslije parenja na polimernom uzorku.....	72
Slika 65.	Stavljanje uzoraka u SEM	73
Slika 66.	Sastav uzorka 1 – čelik sa dodacima	73
Slika 67.	Slika erozivnog trošenja čelične cijevi gdje se točno vidi smjer strujanja fluida. 74	
Slika 68.	Erozivno trošenje uzorka 1 – još povećano	74
Slika 69.	Kemijska analiza uzorka 1.....	75
Slika 70.	Erozivno trošenje povećano i kemijska analiza na tom dijelu	75
Slika 71.	Kemijska analiza gdje se vidi da se na cijevi nalaze i čestice koje nisu sastav cijevi (npr. kisik, kalcij i sumpor)	75
Slika 72.	Erozivno trošenje povećano i kemijska analiza na tom dijelu	76
Slika 73.	Kemijska analiza	76
Slika 74.	Uzorak 3 – bez paladija i sa paladijom.....	77

Slika 75.	Ispitivanje vrste polimernog materijala gorenjem – uzorak 1	79
Slika 76.	Ispitivanje vrste polimernog materijala gorenjem – uzorak 2	80
Slika 77.	Lakmus papir za određivanje pH i keramička posuda.....	80
Slika 78.	Mohr-Westphal vaga i izopropilni alkohol pomiješan sa vodom.....	81
Slika 79.	Vaga i mjerenje uzoraka 1 i 2.....	82
Slika 80.	Vaga i hidrostatsko mjerenje uzoraka 1 i 2	82

POPIS TABLICA

Tablica 1. Neki od najvećih svjetskih incidenata cjevovoda [1]	3
Tablica 2. Puknuća cjevovoda [1]	3
Tablica 3. Ispitivanje erozije česticama u struji plina [4].....	20
Tablica 4. Ispitivanje erozije kapljevnom, [4].....	25
Tablica 5. Ispitivanje vibracijske kavitacije, [4]	29
Tablica 6. Tipična mehanička svojstva AZ91 odljevaka kod sobne temperature [1]	35
Tablica 7. Tipična vlačna svojstva AZ91C-T6 odljevaka kod povišenih temperatura [1].....	36
Tablica 8. Glavna područja primjene oksidno-keramičkih slojeva [7]	50
Tablica 9. Osnovni podaci o PE-HD cijevi Drniš plast.....	83

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
E	eV	Energija elektrona
f	Hz	Frekvencija
HRC	HRC	Tvrdoća površine
I	A	Jakost struje
l	m	Dužina
m	kg	Masa
p	Pa, bar	Tlak, pritisak
pH	pH	Kiselost tekućina
q	kg/s	Protok
T	°C	Temperatura
t	s, min	Vrijeme
U	V	Napon
V	m ³	Volumen
v	m/s	Brzina
ρ	kg/m ³	Gustoća

SAŽETAK

Plastomerni materijali, posebice u posljednjih pedesetak godina, postali su najraznovrsnijom skupinom materijala. Mnoge gospodarske grane poput elektrotehnike, elektronike, građevinarstva, informatike, proizvodnje ambalaže i sl. danas su nezamislive bez plastičnih materijala. Plastomerni materijali bitno pridonose najvažnijim ciljevima održivog razvoja, sigurnosti ljudi, a njihova raznolikost očituje se i u nekim pokazateljima zanimljivim sa motrišta zaštite okoliša i prirode. Plastomerni materijali i guma, združeni u nazivu polimeri su materijali sastavljeni od organskih makromolekula koji se dobivaju uspostavljanjem kemijskih veza jednostavnih molekula organskih spojeva – monomera. Vrlo rijeko se polimerni materijali sastoje isključivo od polimera u izvornom obliku, nego obično sadrže brojne dodatke zbog poboljšanja svojstava. Polimerni materijali se prerađuju različitim metodama u gotove proizvode, vrlo često i u kombinaciji sa drugim vrstama materijala. Polimerni materijali se ubrajaju u najvažnije tehničke materijale današnjice a naročito u segmentu industrijske proizvodnje koji za transport pitke vode, otpadnih voda, plina i kemijski agresivnih medija koriste plastične materijale za cijevne sustave. Dugi životni vijek, dobra kemijska otpornost, otpornost na koroziju, dobra mehanička svojstva, vrlo dobra svojstva u smislu sigurnosti i nepropusnosti cijevnih sustava omogućili su plastomernim materijalima da velikim dijelom istisnu klasične materijale cijevnih sustava (čelik).

Tribokorozija je prepoznata kao glavni problem industrije cjevovoda. Ona sama uzrokuje preko 50% kvarova na sistemima cjevovoda u svijetu, a ta industrijska grana troši godišnje milijarde dolara na godinu na njeno sprječavanje i popravke. Međutim, dok znanje o koroziji i inženjerstvu napreduje, osnovno znanje opada. U ovom radu se utvrđuju vrste korozije, njihovi uzroci, pokretanje procesa u cjevovodu i posljedice korozije po industriju i okoliš, kao i načini sprječavanja tog velikog problema u industriji. Na koncu, ovaj rad može preporučiti i prediktivne i korektivne mjere za upravljanje problemom. Ovaj rad je definitivno vrlo vrijedan i za istraživače i za ljude u industriji budući da može uspješno iznijeti odgovarajuću pozadinu korozije za one koji o toj temi malo znaju, a ujedno daje i trend istraživanja za eksperte na terenu.

1. UVOD

Svakodnevno raste svijest o utjecaju pucanja naftovoda i plinovoda na ekosustav, zbog implikacija na četiri matrice okoliša (zrak, vodu, zemlju i vegetaciju) i zdravlje ljudi. Cjevovodi su dugačke konstrukcije od legiranih ugljičnih čelika koje se koriste za transport fluida u naftnoj, kemijskoj, tekstilnoj i mnogim drugim industrijama, za vrijeme obrade i pohrane u spremnike. Oni se koriste pod vrlo visokim tlakom i promjenljivim temperaturama, a dimenzija korištene cijevi je funkcija količine transportiranog fluida i udaljenosti. Transportni cjevovod je jedan od osnovnih dijelova infrastrukture modernog društva. To je jeftin i siguran način transporta naftnih proizvoda na velike udaljenosti, koji se često koristi za transport velikih količina ugljikovodika pod visokim tlakom. U SAD-u se prirodni plin i drugi rizični materijali prenose cjevovodima čija je ukupna duljina veća od 3,5 milijuna kilometara (2,2 milijuna milja), dok se sva kućanstva u Australiji, Kanadi i drugim industrijaliziranim zemljama snabdijevaju plinom za domaćinstvo i proizvodnju struje putem brojnih mreža cjevovodnih sustava. Zbog prirode otpremanog tereta, cjevovodi su obično napravljeni od materijala posebnih svojstava kao što je čvrstoća na vlak, krutost (modul elastičnosti), žilavost (otpornost na lom), tvrdoća (otpornost na trošenje) i otpornost na umor. Općenito, koriste se nehrđajući čelik i Monel (slitina nikla). Kao materijal otporan na koroziju u industriji se najčešće koristi nehrđajući čelik s dodatkom kroma većim od 12% za oksidacijske uvjete, dok se za neoksidacijske uvjete otpornost na koroziju povećava dodatkom nikla. Monel, klasična slitina nikla i bakra u odnosu 2:1 je, nakon nehrđajućeg čelika, najčešće korištena slitina. Ona ima dobra mehanička svojstva do temperature od 500 °C. Skuplja je od nehrđajućeg čelika, otporna je na razrijeđene mineralne kiseline i može se koristiti u oksidacijsko-redukcijskim uvjetima gdje bi nehrđajući čelik bio nepogodan.

Međutim, na osnovu iskustava u mnogim zemljama u posljednje vrijeme posebna pažnja javnosti i regulatornih tijela posvećuje se mogućoj opasnosti od puknuća cjevovoda. Niz incidenata u industriji, čija su posljedica naftne mrlje i istjecanje plina, privukla je znatnu pozornost na sigurnost i sprječavanje štete. Proučavanje tipične platforme na Sjevernom moru pokazalo je da količina postojećeg plina u cjevovodu duljine 150 km i promjera 0,4 m na 150 bara može težiti čak 637000 kg. To predstavlja golemi izvor za oslobađanje energije, koja u slučaju potpunog pucanja cjevovoda predstavlja ekstremnu izloženost vatri za cjelokupno osoblje na otvorenom dijelu platforme i narušava sigurnost platforme. Katastrofa koja se

dogodila na platformi Piper Alpha u Sjevernom moru 16. srpnja 1988., kad je poginulo 165 od 226 ljudi na njoj, od čega je većina (109) umrla od udisanja dima, jasno pokazuje katastrofalne posljedice ovog tipa loma. Procijenjeno je da je energija oslobođena tijekom ove tragedije bila jednaka 1/5 energije utrošene u Ujedinjenom Kraljevstvu u tom razdoblju. Eksplozija naftovoda u nigerijskoj državi Lagos u prosincu 2006. također je imala za posljedice smrt preko 500 ljudi, a požar kod grada Jesse iz 1998. uzrokovao je smrt više od 2000 ljudi. Puknuće cjevovoda mogu izazvati brojni razlozi koji se obično klasificiraju kao sabotaza, kvar opreme i ljudska greška. To je globalna pojava, a obilježavaju je oštećenja različitih veličina (Tablica 1). Korozija je kao razlog ustanovljena na preko 50% puknuća cjevovoda u industrijaliziranim zemljama (Tablica 2). Korozija je kemijska ili elektrokemijska reakcija između materijala, obično metala, i njegovog okoliša, koja uzrokuje propadanje materijala i njegovih svojstava. Proces uključuje elektrolitsko djelovanje, a stimuliraju ga supstance koje povisuju koncentraciju vodikovih iona (H^+), kao što su kiseline i soli određenih kiselina, a sprječavaju supstance koje povisuju u hidroksidne ione (OH^-). Korozije cjevovoda mogu se podijeliti na unutrašnje i vanjske korozije. Dok su uvjeti okoliša oko cjevovoda uzročnici vanjske korozije do unutrašnje korozije uglavnom dovode protok fluida kroz cjevovod i geometrija cjevovoda. Korozija može također biti uzrokovana ili pospješena aktivnošću mikroorganizama, koji žive u ili na stjenki cijevi. Usprkos općem shvaćanju da je korozija snažan neprijatelj industrije nafte i plina, educiranost o sprječavanju tog problema još uvijek je nedovoljna, pa time raste važnost ovog rada. Ovaj rad je napravljen kako bi se bacilo više svjetla na koroziju i njen značaj za industriju plina. On obuhvaća proces korozije, vrste i mehanizme korozije kao i faktore koji djeluju na koroziju, te učinke puknuća cjevovoda uzrokovane korozijom na četiri matrice okoliša. Na koncu su u radu dane preporuke kako bi se premostile praznine u znanju. Ova studija je vrijedan alat za novake u nauci o koroziji i inženjeringu, istraživače i terensko osoblje. [1]

Tablica 1. Neki od najvećih svjetskih incidenata cjevovoda [1]

Tablica 1. Neki od najvećih svjetskih incidenata cjevovoda			
Datum	Lokacija	Priroda incidenta	Posljedice oštećenja
05.05.2009.	Rockville, SAD	Eksplוזija plinovoda	Evakuirane kuće u području 1 milju od mjesta eksplozije
16.05.2008.	Ijegun, Lagos, Nigerija.	Slučajan udar buldožera u naftovod koji je eksplodirao.	100 poginulih, izgorjelo 15 kuća i 20 vozila
01.11.2007.	Carmichael, SAD	Eksplוזija plinovoda s propanom.	2 poginula, 5 povrijeđenih
26.12.2006.	Lagos, Nigerija	Eksplוזija uništenog naftovoda	Više od 500 poginulih
30.07.2004.	Ghislenghien, Belgija	Eksplוזija glavnog plinovoda.	23 poginula, 122 povrijeđena.
2003.	Chongqing, Kina	Erupcija plinske bušotine uzrokovala oslobađanje oblaka toksičnog kiselog plina u okoliš.	243 mrtva
02.07.2003.	Wilmington, Delaware	Oštećenje na distribucijskom vodu nastalo iskopavanjem uzrokovalo eksploziju i požar.	
21.10.2000.	Kolumbija	Eksplוזija cjevovoda.	43 mrtva
19.08.2000.	Carlsbad, Novi MeksikoSAD	Zbog puknuća plinovoda uzrokovanog jakim korozijom je došlo do eksplozije.	Poginulo 12 članova iste obitelji
10.06.1999.	Bellingham, Washington	Iz puknutog benzinskog cjevovoda u potok je isteklo 250 000 galona benzina i uzrokovalo požar.	3 poginula, 8 povrijeđenih, šteta veća od \$45 milijuna
08.08.1996.	Lively, Teksas, SAD	Zapaljenje LNG-a zbog neadekvatne zaštite od korozije	2 mrtva
21.11.1996.	San Juan PR	Eksplוזija LNG cjevovoda zbog propusta osoblja u reakciji na curenje plina.	Poginule 33 osobe.
09.11.1993.	Selo Nam Khe, istočno od Hanoja	Devetogodišnji dječak je zapalio šibicu dok je skupljao gorivo iz puknute ukopane cijevi, što je dovelo do eksplozije.	45 poginulih
01.03.1998.	Ekvador	Eksplוזija i požar na najvećem naftovodu u Ekvadoru.	11 poginulih, 80 povrijeđenih
18.10.1998.	Jesse VillageDelta, Nigerija	Eksplוזija naftovoda dok su seljaci vadili naftu iz probušenog cjevovoda.	Više od 2 000 mrtvih
04.06.1989.	Ufa, Rusija	Iskre s prolazećeg vlaka detonirale plin koji je istjecao iz cjevovoda za UNP.	645 poginulih
03.06.1989.	Rusija	Eksplוזija na puknutom plinovodu za UPP.	575 poginulih
23.06.1989.	Istočni Pakistan	Eksplוזija na puknutom plinovodu.	12 poginulih, Stotine povrijeđenih
03.10.1989.	Meksički zaljev	Eksplוזija na ukopanom plinovodu	11 poginulih
28.10.1993.	Las Tejeria, Venezuela	Prilikom polaganja telefonskog optičkog kabla probušen je plinovod ispod autoputa što je dovelo do eksplozije.	36 poginulih
1982.	Polje Amoca, Kanada	Erupcijom oslobođeni kiseli plin zadržao se je u okolišu 67 dana.	2 poginula, stotine uginulih goveda

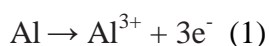
Tablica 2. Puknuća cjevovoda [1]

Table 2. Summary of pipeline failure incidents by cause in developed countries				
Uzrok	Udio (%)			
	SAD ^a		Kanada ^b	Rusija ^c
	Cjevovod za tekućine	Plinovod	Plinovod	Plinovod
Korozija	19,26	41,25	57	31
Prirodne sile	-	-	12	
Neispravan var	8,61	-	15	
Nepravilan rad	3,28	-		5
Oštećena cijev	4,51	-	8	12
Vanjsko oštećenje	23,36	28,75	4	23
Kvar opreme	9,02	11,25		
Nedostaci u izradi				29
Ostalo	31,97	18,75	4	

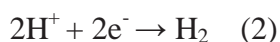
2. TROŠENJE MATERIJALA CJEVOVODA

2.1. Kemija i elektrokemija korozije

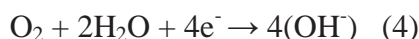
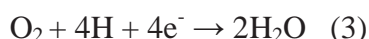
Za metalne materijale, proces korozije je ili kemijski ili elektrokemijski. Elektrokemijski proces uključuje prijelaz elektrona iz jedne kemijske vrste u drugu. Atomi metala gube ili predaju elektrone kroz reakciju oksidacije (jednadžba 1), koja se odvija na anodi ili reakciju redukcije (jednadžba 2), koja se odvija na katodi.



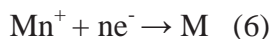
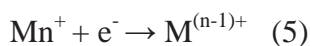
Većina metala korodira u kiselim otopinama koje imaju visoku koncentraciju iona vodika H^+ , što smanjuje nastajanje vodika H_2 kroz proces redukcije (jednadžba 2).



Kod kisele otopine koja sadrži otopljeni kisik može doći do redukcije prema jednadžbi (3) dok je za neutralnu ili lužnatu vodenu otopinu u kojoj je otopljeni kisik najčešća redukcija prema jednadžbi (4).



Kod multivalentnih iona, redukcija se može javiti zbog smanjenja njihove valentnosti putem primanja elektrona (jednadžba 5) ili njihove potpune redukcije iz ionskog stanja u neutralno metalno stanje (jednadžba 6). Dva ili više procesa redukcije mogu se odvijati simultano.



Međutim, korozija kemijskom reakcijom ne uključuje transfer elektrona. U tom slučaju, metal napada razrijeđena kiselina (npr. HCl) pa se oslobađa vodik (jednadžba 7). [2]



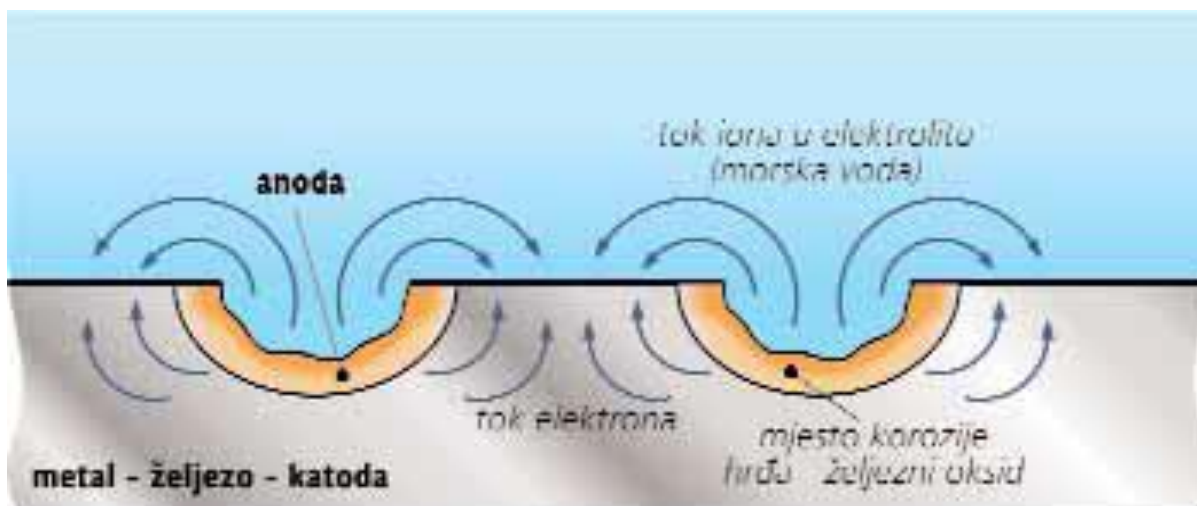
2.1.1. Unutarnja korozija plinovoda

Do korozije unutarnje stijenke plinovoda dolazi kad je stijenka cijevi izložena vodi i zagađivačima u plinu poput kisika (O_2), sumporovodika (H_2S), ugljikovog dioksida (CO_2) ili iona klorida (Cl). Priroda i opseg štete uzrokovane korozijom su funkcija koncentracije i određene kombinacije raznih korozivnih tvari unutar cjevovoda. U cjevovodima za transport

plina unutarnja korozija obično je pokazatelj značajnog parcijalnoga tlaka CO_2 i/ili H_2S unutar cjevovoda. Na osnovu masenog udjela ili težine, O_2 se više otapa na običnom čeliku nego što to čine CO_2 ili H_2S . Iako je vjerojatnost prisustva značajne koncentracije O_2 unutar cjevovoda prilično mala, mali parcijalni tlak O_2 može prouzročiti začuđujuće veću brzinu korozije u čeličnim cijevima, nego u slučaju kada one sadrže tekuću vodu. [3]

2.2. Vrste korozije

Prema Robergeu, korozija se općenito može podijeliti u 3 glavne kategorije, dok korozija nastala aktivnostima mikroorganizama može biti četvrta grupa. Prva grupa spada u onu koja se jednostavno može prepoznati vizualnim pregledom, a uključuje ravnomjernu koroziju, lokalnu koroziju i galvansku koroziju (Slika 1). Druga grupa uključuje korozije koje zahtijevaju detaljnije ispitivanje pa tu spadaju: erozijska korozija, kavitacijska korozija, korozija nastala usred trenja (ove tri se klasificiraju kao brzinske korozije), integrularna korozija i selektivna korozija, dok u treću grupu spadaju one korozije koje se mogu potvrditi samo korištenjem mikroskopa u što spadaju pukotinska i visokotemperaturna korozija. Uz ove tri opće grupe, postoji još jedna vrsta, a to je korozija uzrokovana ionima vodika.



Slika 1. Proces galvanske korozije kad je jedan metal u elektrolitu [5]

2.2.1. Točkasta i pukotinska korozija

Točkasta i pukotinska korozija su povezane jer je za obje potrebna zaostala voda, Cl^- i O_2 ili CO_2 a mehanizam korozije je vrlo sličan za obje. Ograničene su na točku ili malu površinu, a razvijaju se na vrlo lokaliziranim područjima na površini metala. To rezultira razvojem šupljina ili “rupa” koje mogu varirati od dubokih šupljina malih promjera do relativno plitkih udubina u materijalu. Točkasta korozija (Slika 2) i (Slika 3) se često uočava na naftnim i plinskim poljima s CO_2 i H_2S . Teško ju je otkriti, predvidjeti ili spriječiti njen

nastanak pri projektiranju postrojenja. Njenim postepenim stvaranjem produkti korozije pokrivaju šupljine radi čega mala i uska rupica ostaje neprimjećena. Međutim, ta mala rupica može uzrokovati kolaps cjelokupne strukture cjevovoda. Do pukotinske korozije (slika 4) dolazi prilikom kontakta dijela od istog ili nekog drugog metala sa susjednim nemetalom. Kada se takvo što dogodi, intenzitet napada obično je mnogo žešći nego na okolnim područjima iste površine. Najčešće nastaje unutar zaštićene površine ispod brtvi, podloški, materijala za izolaciju, glava za stezanje, naslaga na površini, oštećenih premaza, navoja, preklopnih spojeva i spojnica. Ioni klorida i radna temperatura utječu na formiranje rupica, stoga su cjevovodi položeni u moru skloniji ovakvoj vrsti korozije budući da morska voda sadrži natrijev klorid, koji može nastati zbog mokrog prirodnog plina iz ležišta. Nepokretni fluidi (unutar cijevi ulazne kolone) isto tako mogu inicirati točkastu i pukotinsku koroziju, osobito ako se čestice istalože iz fluida. Nehrdajući čelik tip 304 može u moru biti napadnut točkastom korozijom na 10 °C, čak i kod niskog nivoa klorida, a kod čelika tipa 316, koji je otporniji na točkastu koroziju, može kod malog porasta temperature lako doći do pukotinske korozije. [5]



Slika 2. Točkasta korozija [5]



Slika 3. Točkasta korozija [5]



Slika 4. Točkasta korozija [5]

2.2.2. *Korozijsko pucanje pod naprežanjem (SCC)*

Tu koroziju (slika 5) može ubrzati rezidualno unutrašnje naprežanje u metalu ili vanjsko naprežanje. Rezidualna naprežanja uzrokuju deformacije prilikom izrade zbog nejednakog hlađenja s visokih temperatura i unutarnji strukturni raspored koji uključuje promjenu volumena. Čelični cjevovod se sastoji od brojnih kristala veličine oko 0,05 mm, čija se temperatura uvijek drži visokom da bi se spriječilo formiranje hidrata i/ili taljenje nekih drugih komponenti tijekom rada. To može dovesti do iradijacije u čeliku, naročito kod visoke temperature, pa je materijal u korozivnom okolišu podvrgnut vlačnom naprežanju. Taj problem raste kod pH 8 i pada kod pH 6.20. Kod pojave korozijskog pucanja pod naprežanjem, oblik pukotina u cjevovodu prati granicu između tih zrna u cik cak liniji. U cjevovodu mogu postojati i višestruke pukotine, što proučavanje progresije korozijskog pucanja pod naprežanjem u cjevovodu čini presudnim za procjenu sigurnosti cjevovoda. [3]



Slika 5. Pucanje pod naprežanjem [5]

2.2.3. *Erozijska i kavitacijska korozija i korodiranje tarnih površina*

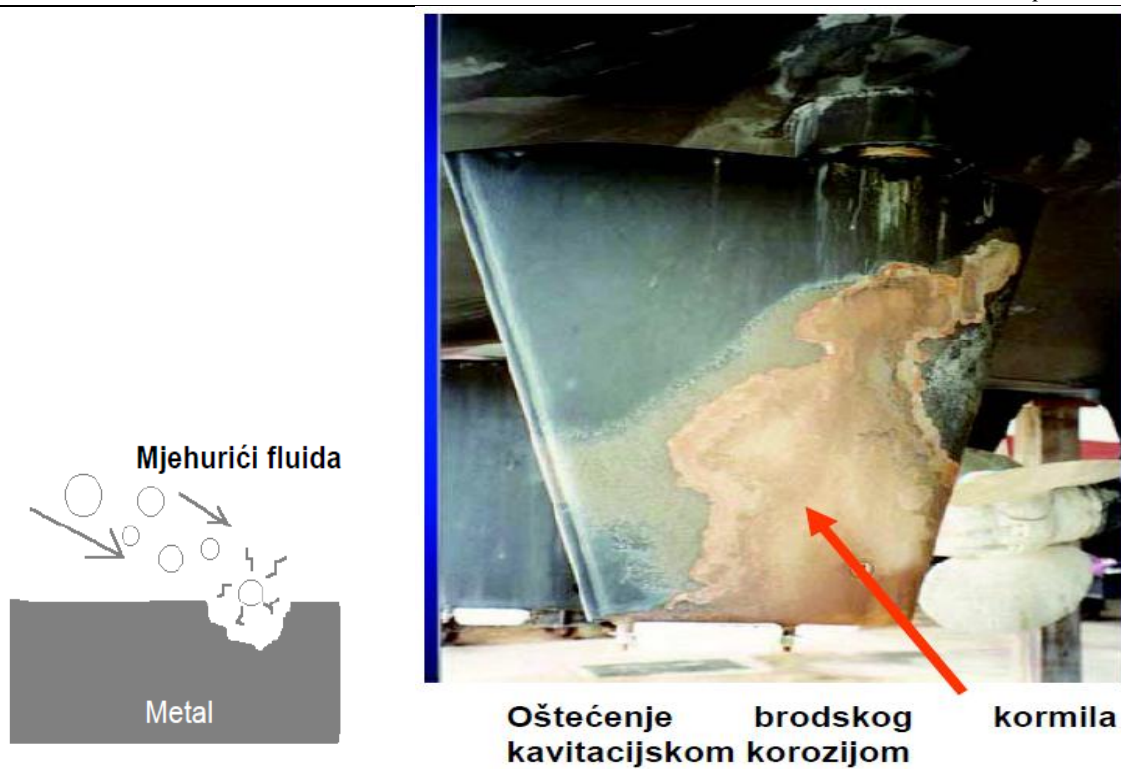
Ove korozije se javljaju kao rezultat velike brzine protjecanja fluida u cjevovodu. Industrijske grane koje transportiraju cementne kaše i druge tekućine pune čestica kroz odobalne cjevovode i marinske tehnologije svake godine troše milijunske iznose za popravak oštećenja materijala zbog erozijske korozije. U jednoj anketi je erozijska korozija svrstana među prvih pet najrasprostranjenijih korozijskih oštećenja u industriji nafte i plina. Erozijska (slika 6) je razaranje metala abrazijom ili trošenjem i uzrokuje je relativno gibanje/protok tekućine ili plina (sa ili bez lebdećih čvrstih čestica u cjevovodu) uz površinu metala. Kod te

vrste korozije postoji konstantno bombardiranje čestica po površini stijenke. To postupno uklanja zaštitni film ili oksid metala s površine metala pa je na taj način površina izložena koroziji zbog svojstava fluida. Čimbenici kao što su vrtloženje, kavitacija, izjedanje ili galvanski efekti mogu pojačati napad erozijske korozije, koji na kraju dovodi do brzog pucanja. Kavitacijsku koroziju (slika 7) uzrokuje raspadanje mjehurića nastalih u područjima niskog tlaka u cjevovodu. Fluid koji se giba velikom brzinom bit će na svom putu podvrgnut padu tlaka u točki diskontinuiteta. To dovodi do stvaranja mjehurića plina ili pare (kratkotrajne praznine i mjehurići vakuuma) u struji, koji implodiraju prilikom udara u površinu metala i stvaraju udarne valove dovoljno jake da uklone zaštitni film. Na toj mehanički oštećenoj površini je korozija nakon toga jako ubrzana. Do korodiranja uslijed trenja dolazi prilikom kontakta hrapavih površina. Izazvana je kretanjem transportiranih proizvoda uz površinu kod relativno velike brzine. Kontaktne površine izložene vibraciji tijekom transporta izložene su riziku od korozije uslijed trenja (slika 8). Oštećenje se javlja na granici dvije jako otežane površine koje nisu projektirane za gibanje jedna uz drugu. Zaštitni film na površini metala uklanja se trenjem pa je čisti aktivni metal izložen koroziji iz atmosfere. Ovo se događa i u naftovodima i u plinovodima jer kod protoka fluida u cjevovodima dolazi do vibracija zbog kontakta težine fluida s unutarnjom površinom cijevi.

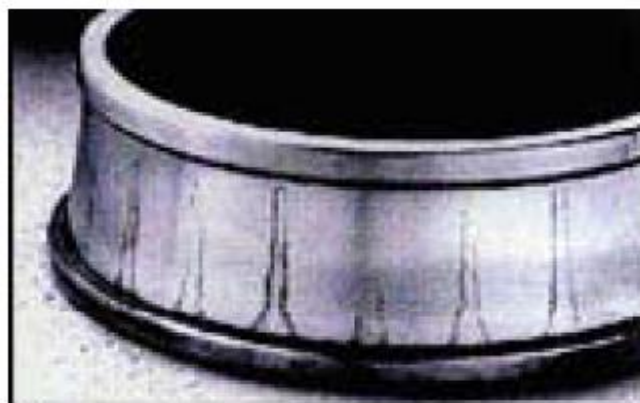
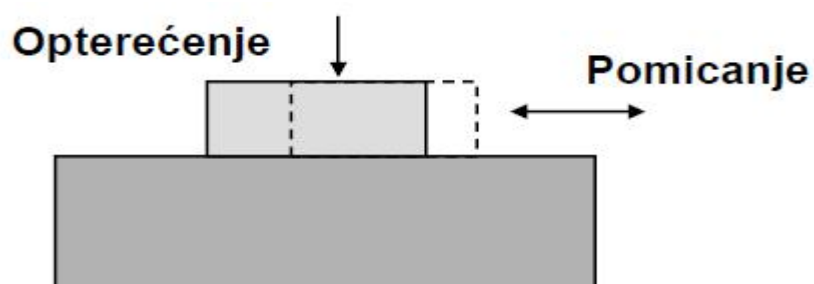
[5]



Slika 6. Eroziya [5]



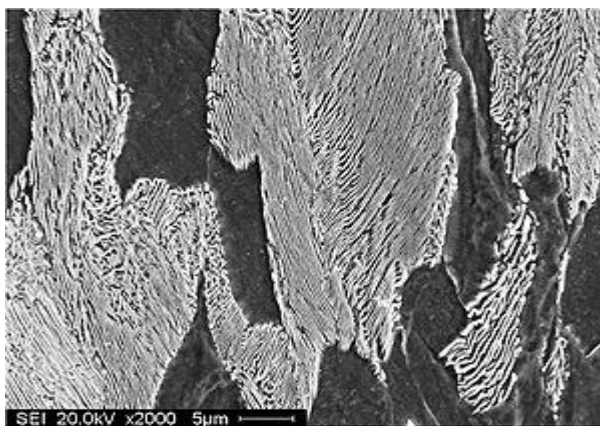
Slika 7. Kavitacijska korozija [5]



Slika 8. Korodiranje tarnih površina [5]

2.2.4. Jednolika korozija ugljičnog čelika

Jednolika korozija (slika 9) je najmanje oštećujući oblik korozije zato što je predvidiva, ako je poznata brzina korozije. To je korozivni proces koji uzrokuje jednoliko stanjivanje koje se nastavlja bez značajnih lokalnih oštećenja i obično se pojavljuje na površinama metala koje imaju homogeni kemijski sastav i mikrostrukturu. Kako se korozija javlja jednoliko preko cijele površine metala, u praksi se može kontrolirati katodnom zaštitom, korištenjem prevlaka ili boja, ili jednostavno određivanjem granica dopustive korozije. [3]

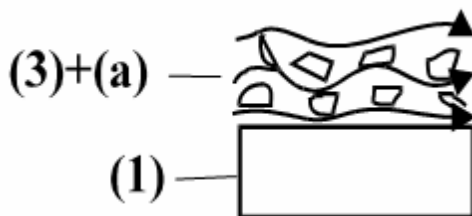


Slika 9. Jednolika korozija ugljičnog čelika [3]

2.3. Erozijsko trošenje

2.3.1. Erozijsko trošenje česticama

Erozijsko trošenje je gubitak materijala s površine krutog tijela zbog relativnog gibanja (strujanja) fluida u kojem se nalaze krute čestice [4]. Shema procesa erozijskog trošenja česticama (slika 10).



Slika 10. Shema procesa erozijskog trošenja česticama [4]

(1) - funkcionalni dio

(3) - fluid

(a) – čestica

Relativno gibanje se može opisati kao strujanje. Postoji sljedeći stupanj opasnosti od pojedinih mehanizma trošenja:

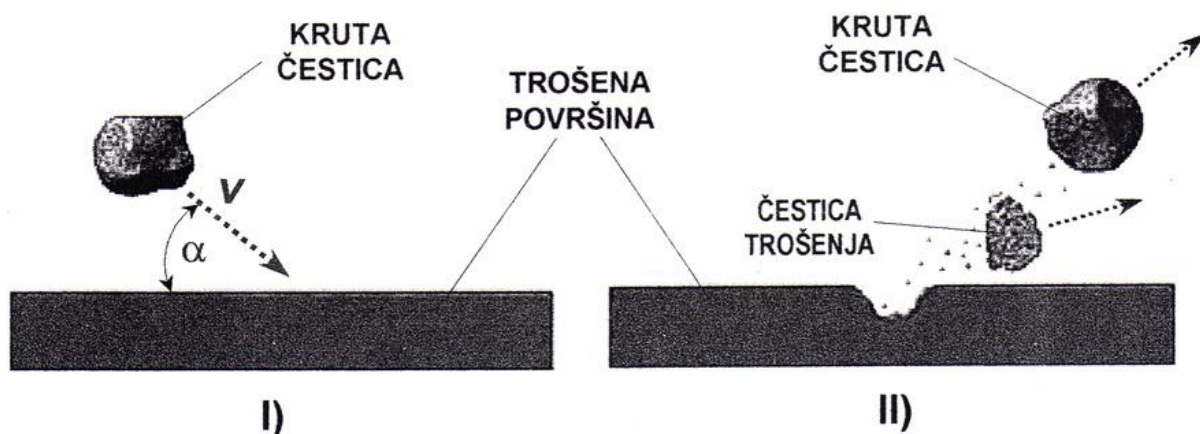
- Abrazija – vrlo visoki
- Umor površine – visoki
- Tribokorozija- najniži

Budući da je osim mehanizma abrazije u procesima erozije česticama značajan i mehanizam umora površine, njihovi učinci i utjecaji različitih čimbenika opisuju se na razini jediničnog sudara čestice s trošenom površinom (slika 11):

Jedinični sudar sastoji se od dvije faze:

I. “Upad“ krute čestice određenom brzinom gibanja i pod određenim kutom, te njezin trenutni sudar s trošenom površinom materijala.

II. Odbijanje krute čestice od trošene površine uz prateće razaranje površine otkidanjem djelića materijala u obliku čestice trošenja.



Slika 11. Jedinični sudar krute čestice s trošenom površinom [4]

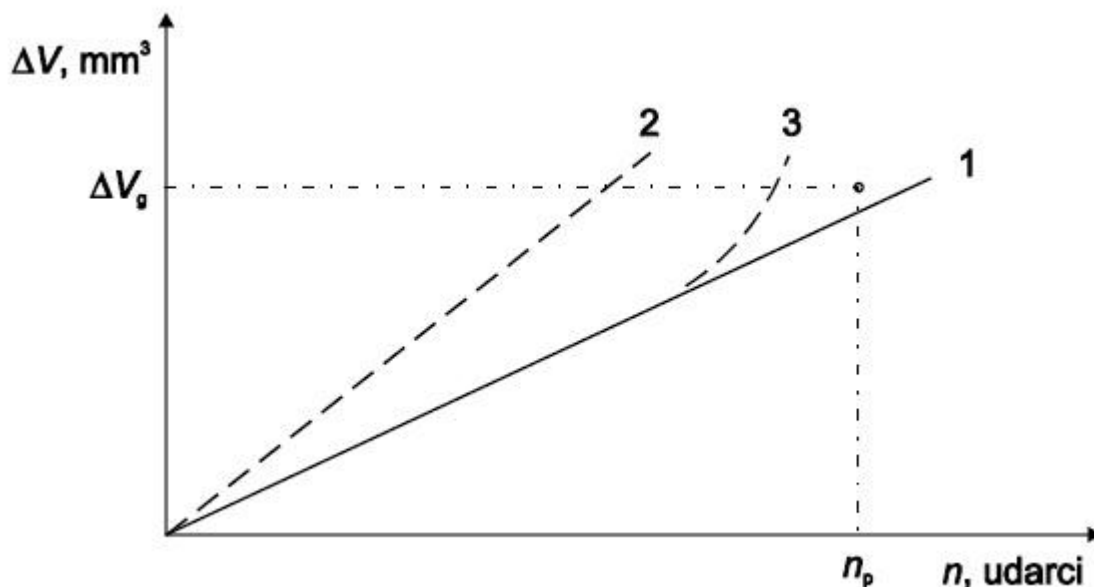
Pokazatelj otpornosti na trošenje je udio i tvrdoća tvrde faze odnosno dinamička izdržljivost površine ovisno o kutu upada čestica.

Erozija kod koje je strujanje pod malim kutom u odnosu na površinu naziva se abrazivna erozija, a kad čestice udaraju o površinu gotovo okomito to je udarna erozija, [4].

Karakteristični primjeri erozije česticama su:

- pumpe za mulj
- pjeskarilice
- cjevovodi za transport zrnate ili praškaste robe

Moguće promjene iznosa trošenja pri eroziji česticama prikazane (slika 12).



Slika 12. Procesi trošenja erozijom česticama [4]

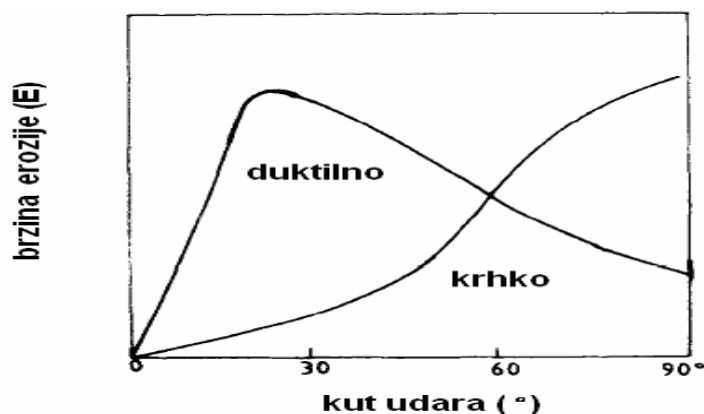
Pravac 1 – normalni proces trošenja (abrazijski i mehanizam umora površine)

Krivulja 2 – abrazija intenzivnija nego je predviđeno

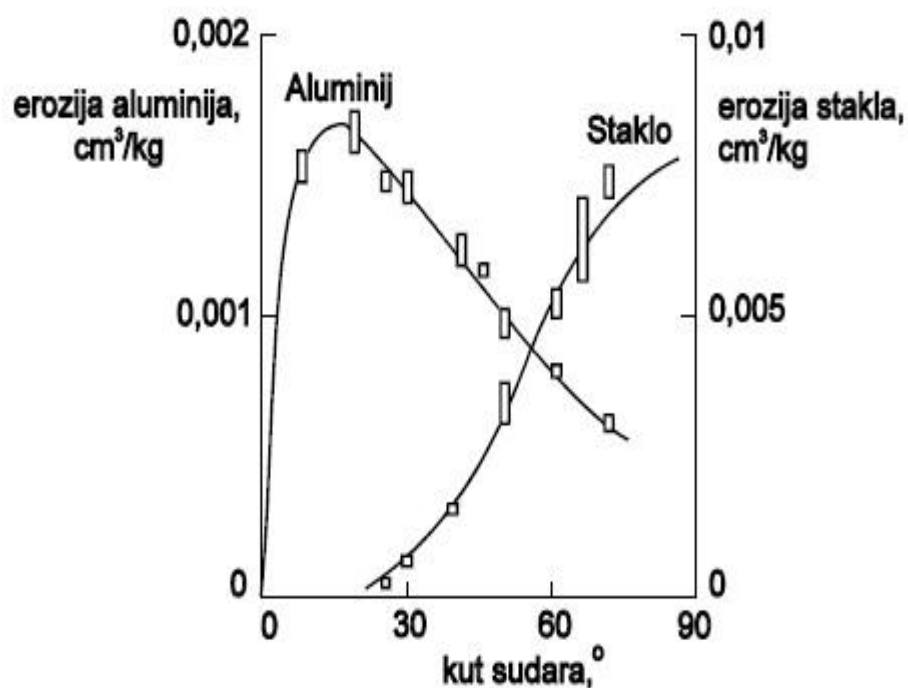
Krivulja 3 – prerani umor površine

Ovisno o kutu udara čestica, podjednako opasni mehanizmi trošenja mogu biti abrazija i umor površine.

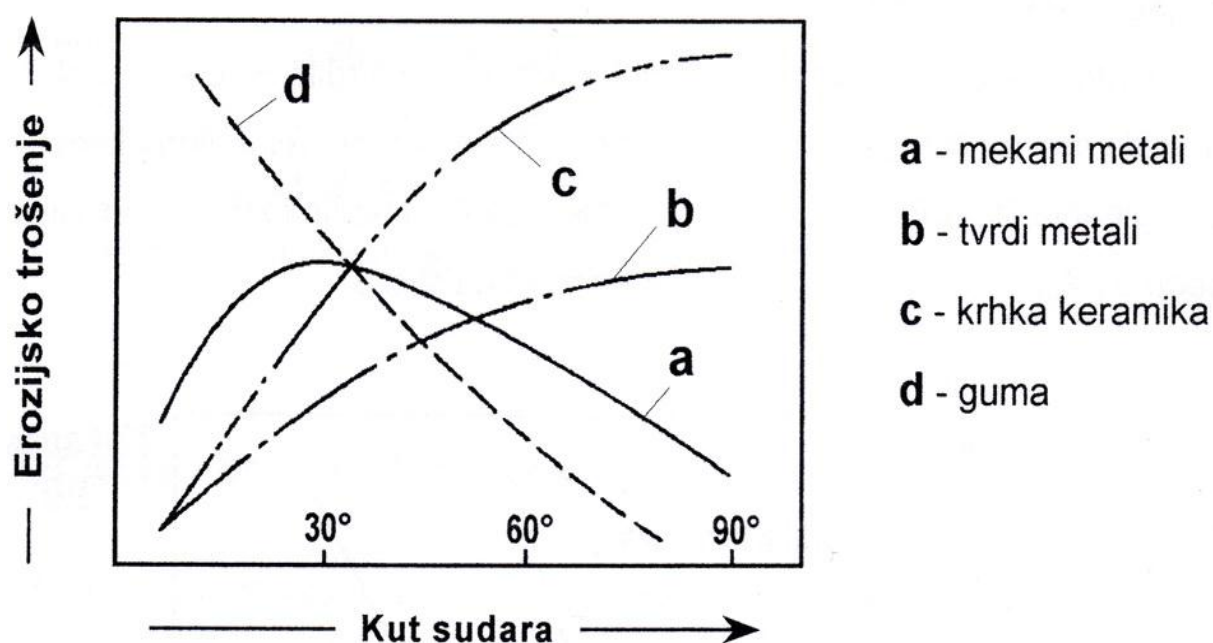
Kut udara α je definiran kao kut između erodiranog materijala i trajektorije erodivnih čestica. Ovisnost brzine erozije o kutu udara je značajno određeno vrstom erodiranog materijala. Na slici 13 do 15 je prikazano da duktilni materijali, kao metali i legure, postižu najveći stupanj erodivnosti za manje kuteve, npr. 15° , 30° . Za razliku od njih, krhki materijali kao npr. staklo, keramika, najveće vrijednosti postižu za normalni kut, tj. oko 90° . [4]



Slika 13. Brzina erozije u funkciji kuta udara čestica za duktilne i krhke materijale [4]

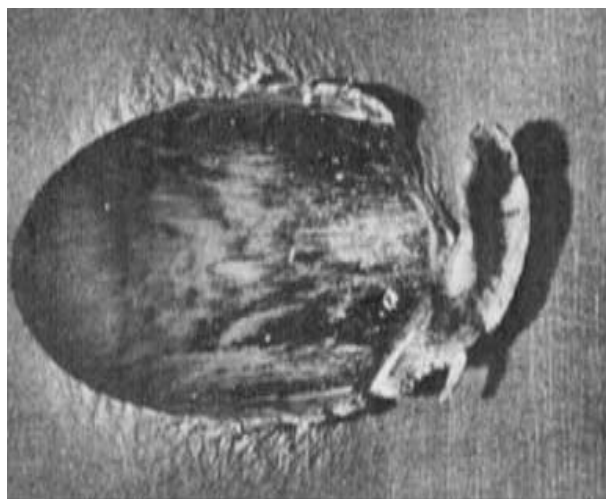


Slika 14. Utjecaj kuta udara čestica na erozijsko trošenje duktilnog (Al) i krhkog (staklo) materijala, [4]

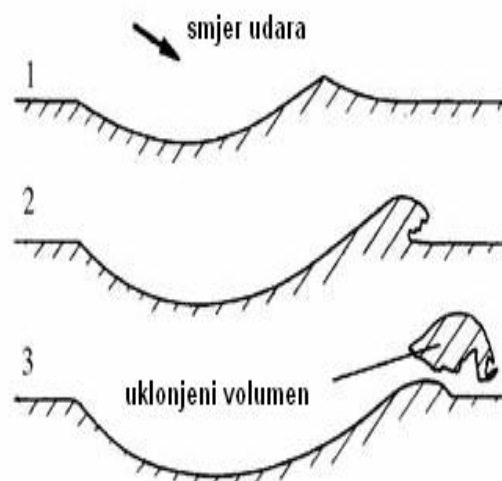


Slika 15. Utjecaj kuta udara na erozijsko trošenje krutim česticama [4]

Takva značajna promjena stupnja erozije s promjenom kuta upada čestica, rezultat je različitosti mehanizama odnošenja kod duktilnih i krhkih materijala (slika 16 i 17).

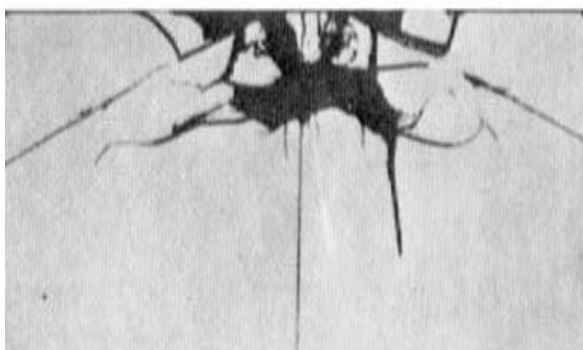


(a) oblik kratera

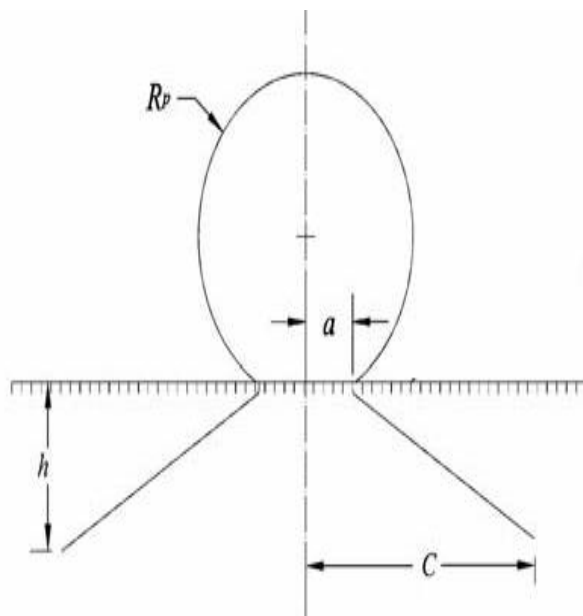


(b) Odošenje materijala

Slika 16. Oblik kratera i mehanizam odnošenja kod duktilnih materijala [4]



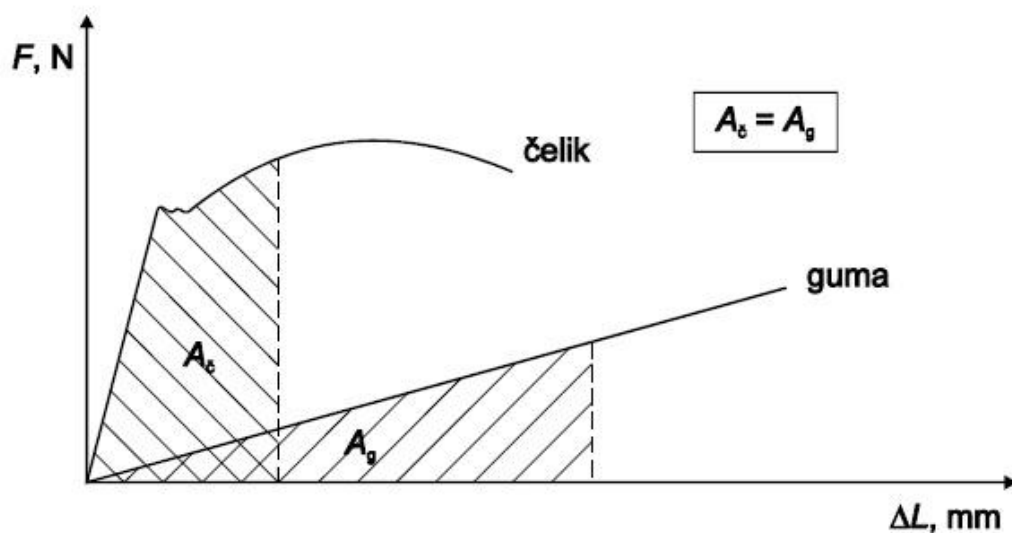
(a) oblik kratera



(b) propagacija pukotine

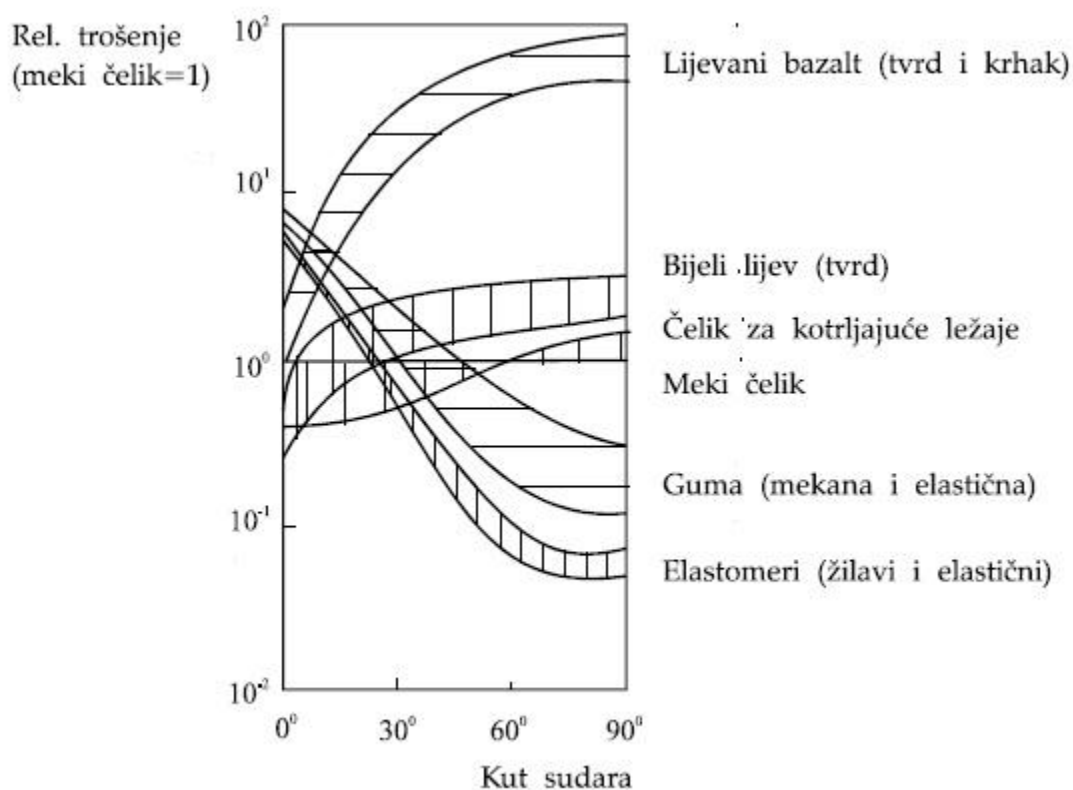
Slika 17. Oblik kratera i mehanizam propagacije pukotine kod krhkih materijala [4]

Pri ovom procesu trošenja važno je elastično svojstva materijala tj. sposobnost apsorpcije energije čestica elastičnom deformacijom (radije nego plastičnom odnosno lomom), (slika 18).



Slika 18. Sposobnost apsorpcije energije čestica za čelik i gumu (kvalitativno) [4]

Zato se među materijalima otpornima eroziji pojavljuju i elastomeri (slika 19).

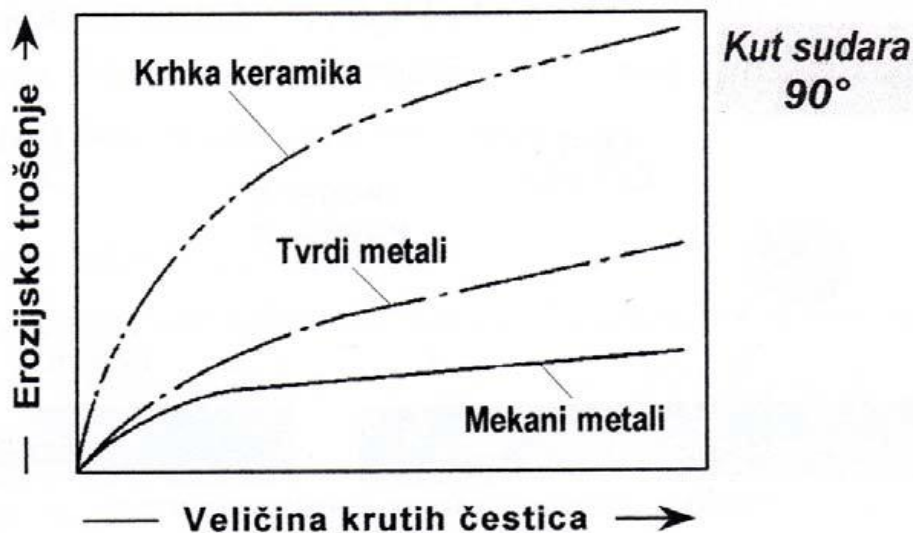


Slika 19. Relativno trošenje nekih materijala u ovisnosti o kutu upadanja čestica, [4]

Osim kuta upada na eroziju česticama utječu i brojni drugi parametri: utjecaj veličine erozijskih čestica, utjecaj brzine gibanja čestica, utjecaj oblika erozivnih čestica i utjecaj temperature. [4]

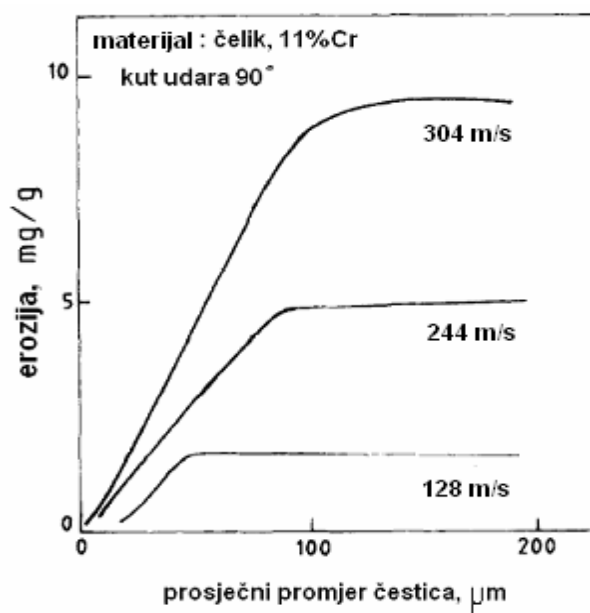
Utjecaj veličine erozijskih čestica

Erozijsko trošenje raste s porastom veličine krutih čestica, što je i razumljivo, budući da veće čestice znače i veću udarnu energiju koja se prenosi na trošenu površinu u trenutku sudara, stoga je također razumljiva i povećana erozijska osjetljivost krhkih materijala na porast veličine erozijskih čestica.



Slika 20. Utjecaj veličine krutih čestica na erozijsko trošenje, [4]

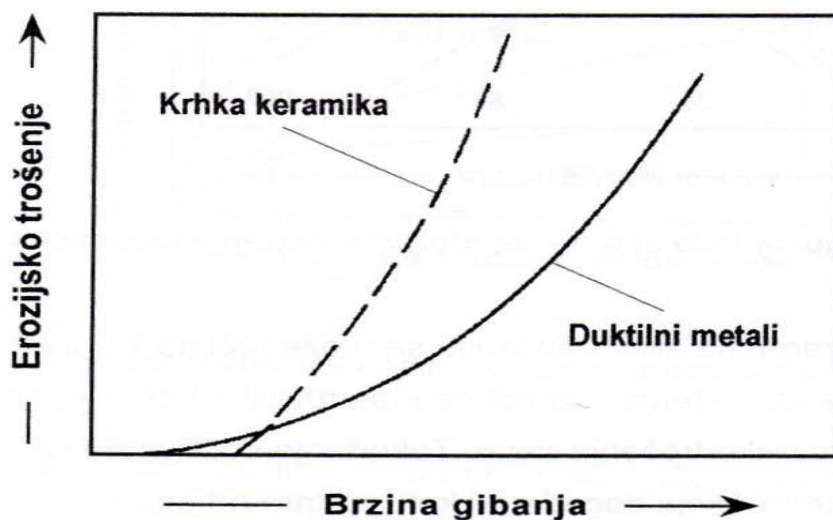
Neka istraživanja su pokazala da taj porast erozije s veličinom čestica vrijedi za neke materijale samo do određene vrijednosti (50 do 100 μ m), nakon koje brzina erozije prestaje biti ovisna o veličini čestice.



Slika 21. Ovisnost brzine erozije o veličini čestica, [4]

Utjecaj brzine gibanja čestica

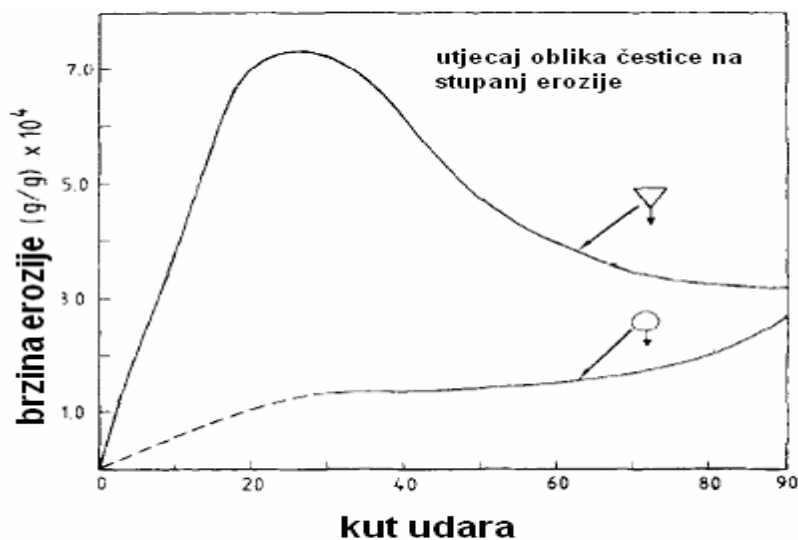
Brzina gibanja krute čestice, kojom se ista sudara s trošenom površinom, glavni je čimbenik njezine udarne energije, budući da se radi o kinetičkoj energiji u čijem iznosu sudjeluje s kvadratom ovisnosti. Stoga brzina gibanja ima vrlo izražen utjecaj na intenzitet erozijskog trošenja krutim česticama.



Slika 22. Utjecaj brzine gibanja na erozijsko trošenje krutim česticama pri kutu upada od 90°, [4]

Utjecaj oblika erozivnih čestica

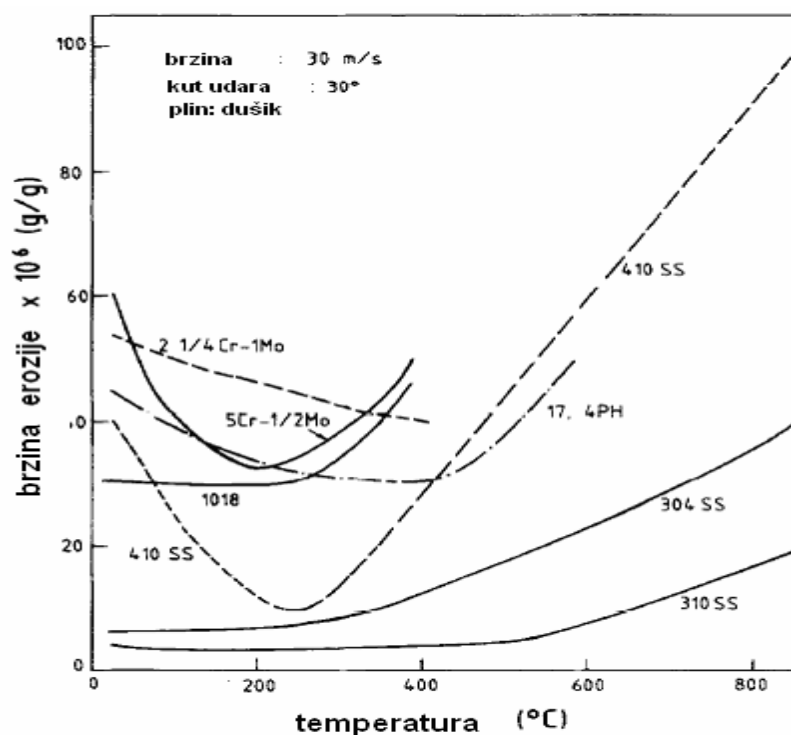
Na međuzavisnost brzine erozije i kuta udara čestica također utječe sam oblik čestice. Naime, ustanovljeno je da čak i kod duktilnih materijala pod normalnim kutem udara, najveća erozija će biti prisutna kod nepravilnog oblika čestica.



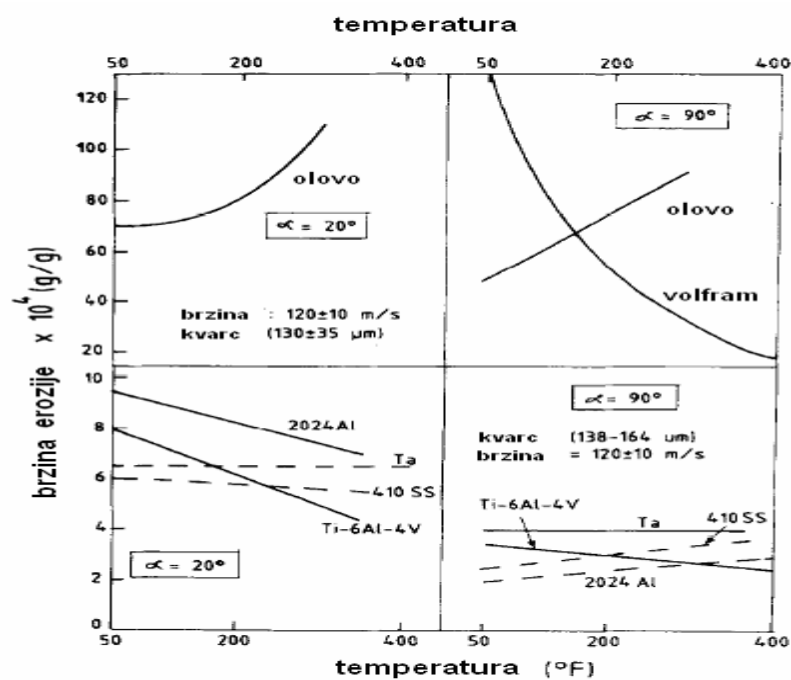
Slika 23. Utjecaj oblika čestica na brzinu erozije, [4]

Utjecaj temperature

Pri eroziji česticama, jako bitan uvjet je temperatura okoline u kojoj se proces događa (slika 24 i 25).



Slika 24. Ovisnost brzine erozije o temperaturi za neke materijale, [4]



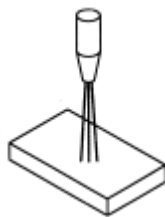
Slika 25. Ovisnost brzine erozije o temperaturi za neke materijale pri različitim

kutovima udara, [4]

2.3.1.1. Eksperimentalno određivanje otpornosti na eroziju česticama

Erozija česticama u struji plina (ASTM G 76-83)

Na slici 26 je prikazana shema ispitivanja, a u tablici 3 je dan opis i parametri ispitivanja.

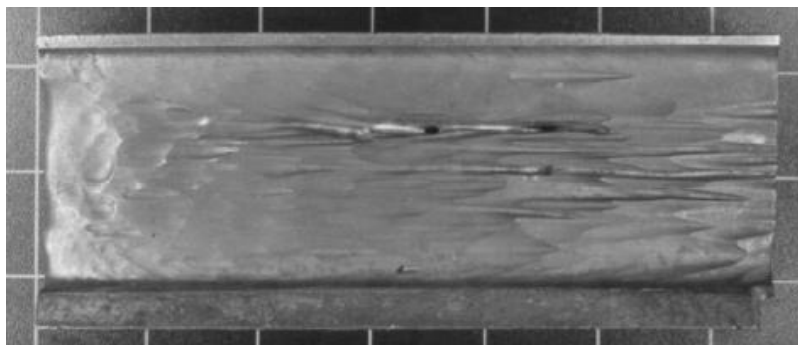


Slika 26. Shema ispitivanja erozije česticama u struji plina, [4]

Svrha ispitivanja	Određivanje gubitka materijala uslijed erozije izazvane udaranjem krutih čestica u struji plina
Uzorci	Ravna površina ploče (dimenzije: $\sim 20 \times 10 \times 2$ mm; hrapavost površine: $< 1 \mu\text{m}$) u koju udara abraziv Al_2O_3 u struji zraka.
Uvjeti ispitivanja	<ul style="list-style-type: none"> - Brzina čestica: 30 ± 2 m/s - Protok čestica: $2 \pm 0,5$ g/min - Tlak struje zraka 140 kPa - Temperatura: $18\text{--}28^\circ\text{C}$ - Vrijeme: 10 min
Mjerenje	<ul style="list-style-type: none"> - Gubitak mase - Prosječna vrijednost erozijskog trošenja
Vrsta trošenja	Erozija krutim česticama

Tablica 3. Ispitivanje erozije česticama u struji plina [4]

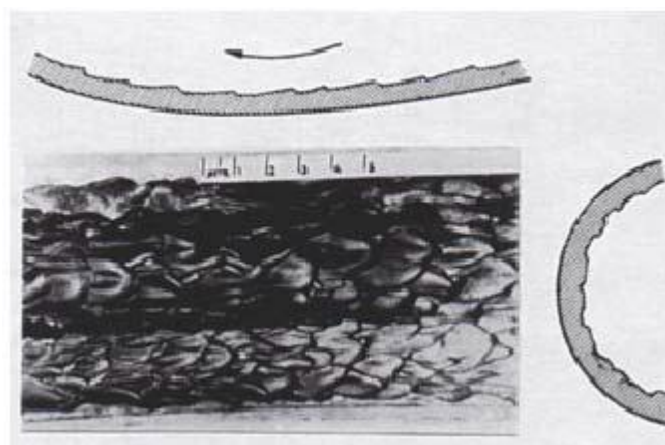
2.3.1.2. Primjeri nepredviđene erozije česticama



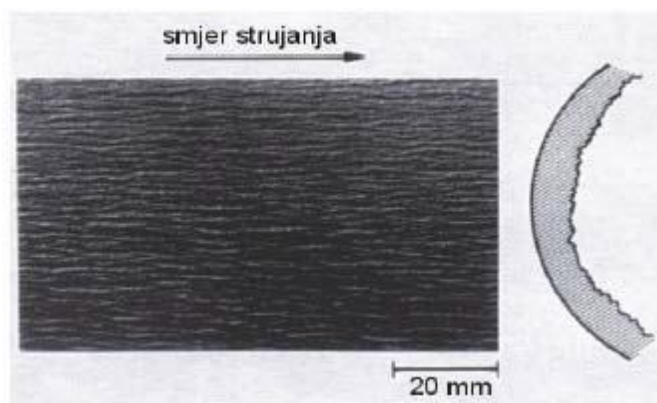
Slika 27. Lopatica pješkarike istrošena erozijom česticama kvarcnog pjeska, [4]



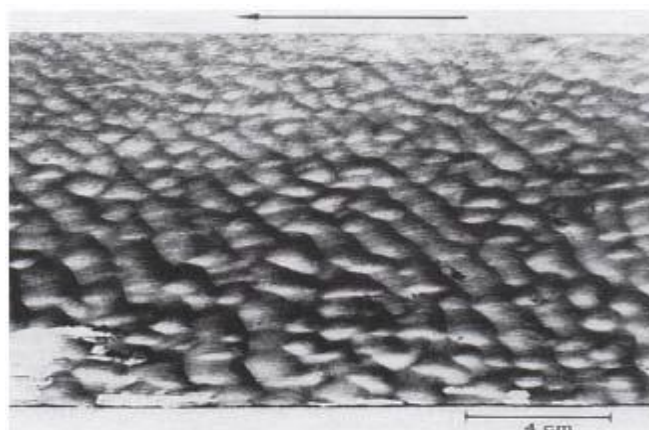
Slika 28. Erozijska krutim česticama (oksidi otkinuti s radnih površina nošeni strujom pare) na rotoru parne turbine, [4]



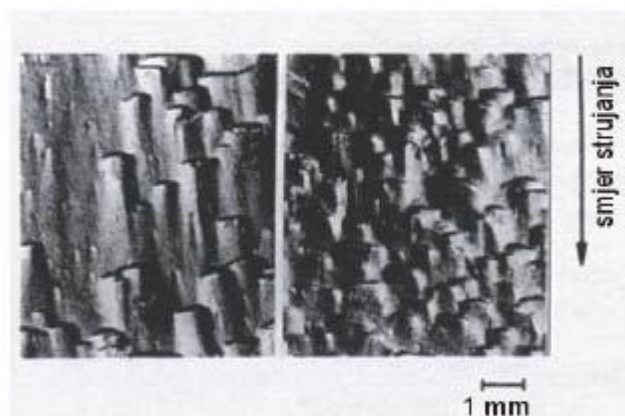
Slika 29. Stvaranje nabora na površini spiralnog kućišta rotacijske pumpe izrađenog od feritno-austenitnog čeličnog lijeva, medij: 95%-na H_2SO_4 s 4 % krutih čestica Fe_2SO_4 , $Al_2(SO)_4$ i $MgSO_4$, [4]



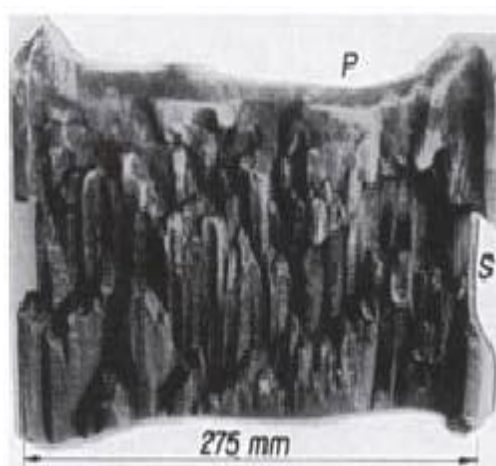
Slika 30. Uzdužni žljebovi na cijevi za transport krutih tvari. Materijal: poboljšani čelik St70 (EN oznake E360), mješavina vode i pijeska (4:1), [4]



Slika 31. Poprečni valići na stijenci bubnja za miješanje od konstrukcijskog čelika u području lopatica za miješanje. Mješavina: finije i grublje čestice kvarca ≤ 3 mm, [4]



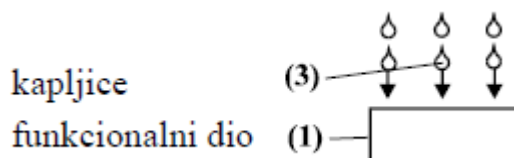
Slika 32. Nabori i uzdužne brazde na odvajaču prašine iz plinova izgaranja u termoelektrani na ugljen, Al-Si legura, [4]



Slika 33. Udarno trošenje mlazom na čeonj strani (P) udarne ploče od manganskog čelika mlina za mljevenje ugljena kao posljedica izravnog djelovanja čestica ugljena i stvaranjem nabora (S) zbog erozijskog djelovanja koje nastupa tijekom usitnjavanja ugljene prašine, [4]

2.3.2. Erozijska kapljevina

Erozija kapljevina je trošenje izazvano strujanjem kapljevine ili plina s kapljicama. Situacija je slična kao kod erozije česticama ali bez krute faze. Zato je isključen abrazijski mehanizam trošenja a ostaje umor površine kao najopasniji mehanizam trošenja. On postaje problem tek kod brzine sudara iznad 100 m/s. Također, ukoliko se radi o agresivnom mediju, prijeti opasnost i od intenzivne tribokorozijske. Shema procesa erozije česticama prikazana je na slici 34. [4]



Slika 34. Shema procesa erozije kapljevina [4]

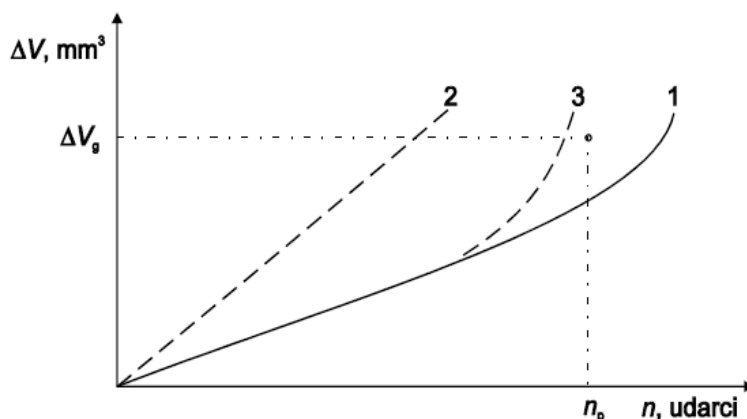
Relativno gibanje se može opisati kao strujanje. Postoji sljedeći stupanj opasnosti od pojedinih mehanizama trošenja:

- Umor površine - jako visoki
- Tribokorozijska - niski

Pokazatelj otpornosti na trošenje je dinamička izdržljivost površine.

Karakteristični primjeri erozije kapljevina su: lopatice parnih turbina i zrakoplovi.

Moguće promjene iznosa trošenja pri eroziji kapljevina prikazane su slikom 35.



Slika 35. Procesi trošenja pri eroziji kapljevina [4]

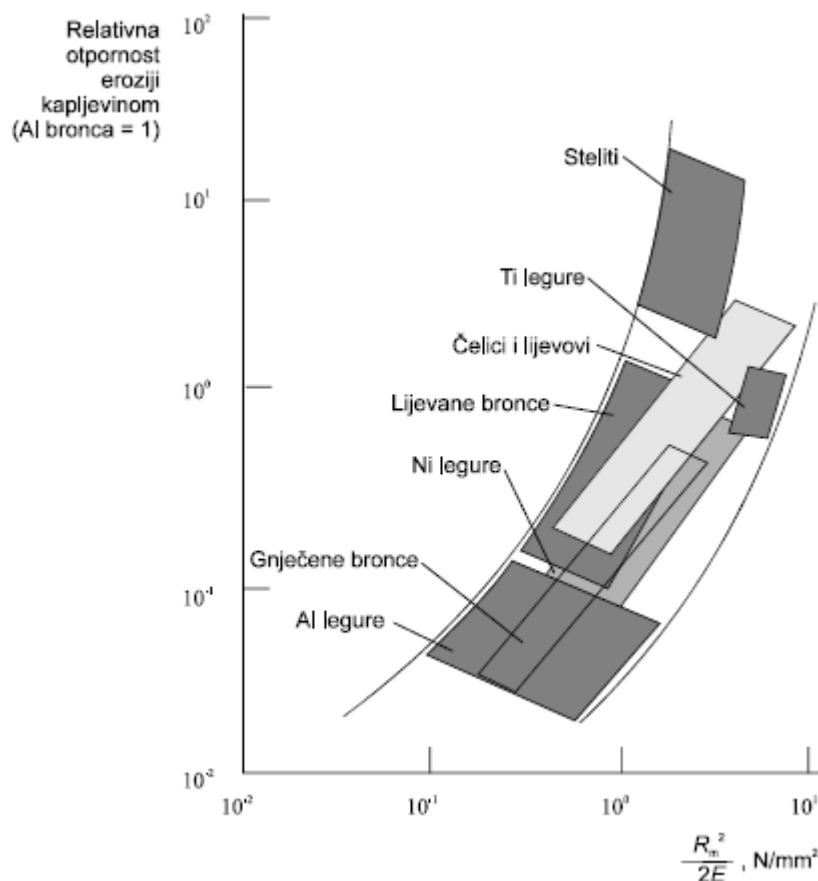
Krivulja 1 – normalni proces trošenja

Pravac 2 – preintenzivno tribokorozijsko trošenje

Krivulja 3 – prerani umor površine

Mjera za izbjegavanje erozije kapljicama je izbor materijala dovoljne dinamičke izdržljivosti.

Usporedba materijala prema otpornosti na eroziju kapljevnom dana je na slici 36.

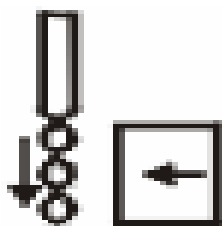


Slika 36. Relativna otpornost nekih materijala na eroziju kapljevnom, [4]

2.3.2.1. Eksperimentalno određivanje otpornosti na eroziju kapljevnom

Erozija kapljevnom (ASTM G 73)

Na slici 37 prikazana je shema ispitivanja, a u tablici 4 je dan opis i parametri ispitivanja.

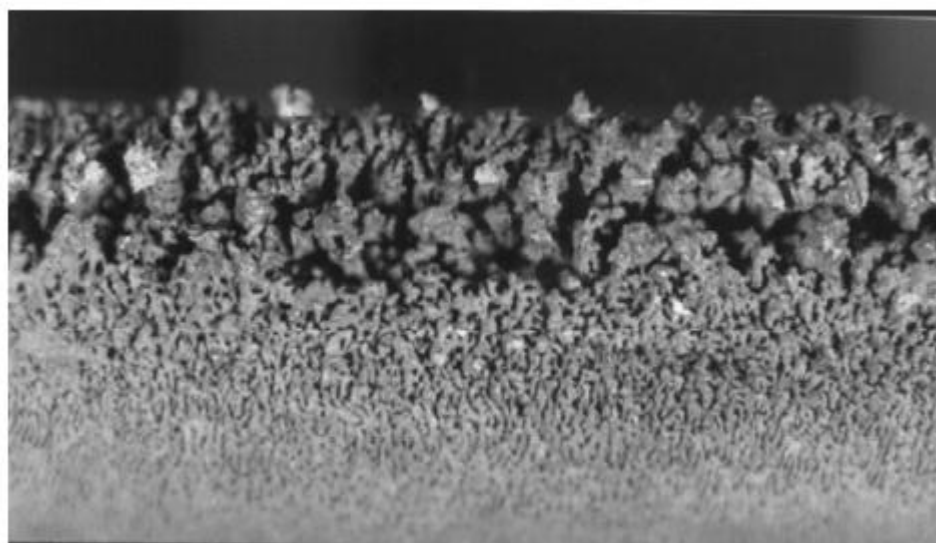


Slika 37. Shema ispitivanja erozije kapljevnom [4]

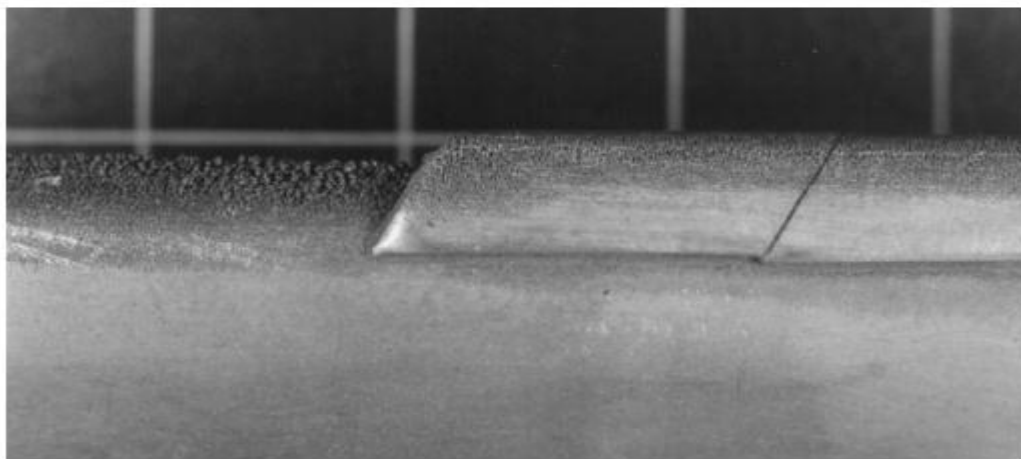
Svrha ispitivanja	Određivanje otpornosti na eroziju udarom kapljica (ili mlaza) tekućine o površinu uzorka materijala
Uzorci	Ravna ili zakrivljena površina hrapavosti između 0,4 i 1,6 μ m
Uvjeti ispitivanja	<ul style="list-style-type: none"> - Brzina udara: 50-1000 m/s - Promjer kapljica ili mlaza: 0,1-5 mm - Tlak struje zraka 140 kPa - Temperatura: 18-28° C - Vrijeme: 10 min
Mjerenje	<ul style="list-style-type: none"> - Gubitak mase - Topografija - Metalografija - Iznos erozijskog trošenja
Vrsta trošenja	Erozija kapljevinom

Tablica 4. Ispitivanje erozije kapljevinom, [4]

2.3.2.2. Primjeri nepredviđene erozije kapljevinom



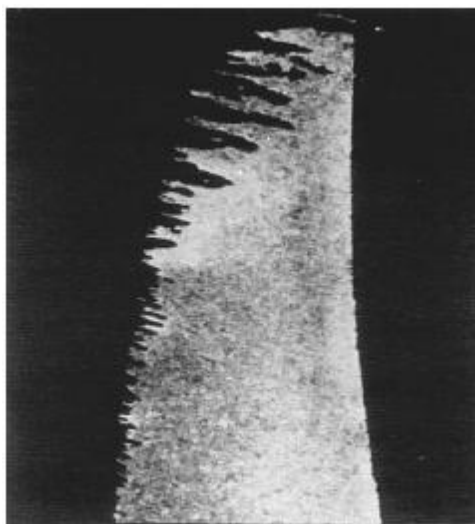
Slika 38. Prerani umor površine nezaštićenog dijela lopatice parne turbine [4]



Slika 39. Zaštita lopatice parne turbine stelitnim pločicama [4]



Slika 40. Ohrapavljenje površine djelovanjem vlažne pare, iglasti uspravni ostaci materijala [4]



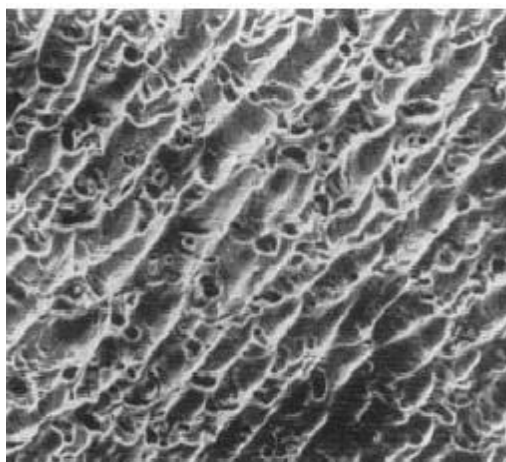
Slika 41. Ohrapavljenje površine djelovanjem vlažne pare, zadnji stupanj lopatice turbine [4]



Slika 42. Krateri s rupicama i šupljinama ispod površine na limenom dnu spremnika za odmašćivanje čelika USt 37 (EN oznaka S235) [4]



Slika 43. Poprečni grebeni na vodenoj strani cjevovoda, čelik 13CrMo4-4 [4]

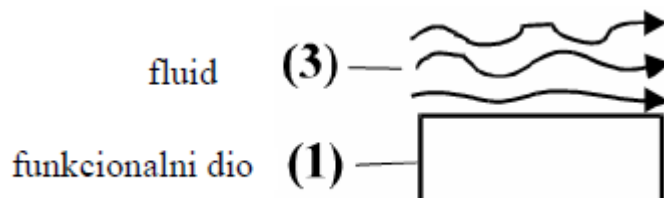


Slika 44. Uzdužni valići na pokretnom razdvojenom prstenu kotlovske pumpe od čelika s 13%Cr. Medij: voda bez soli [4]

2.3.3. Kavitacijska erozija

Kavitacijska erozija je trošenje krutog tijela pri strujanju kapljevine u kavitacijskom režimu tj. uz nastajanje i naglo implodiranje mjehurića pare što izaziva visoke lokalne udarne tlakove ili temperature, [4].

Shema procesa erozije česticama prikazana je na slici 45.



Slika 45. Shema procesa erozije česticama [4]

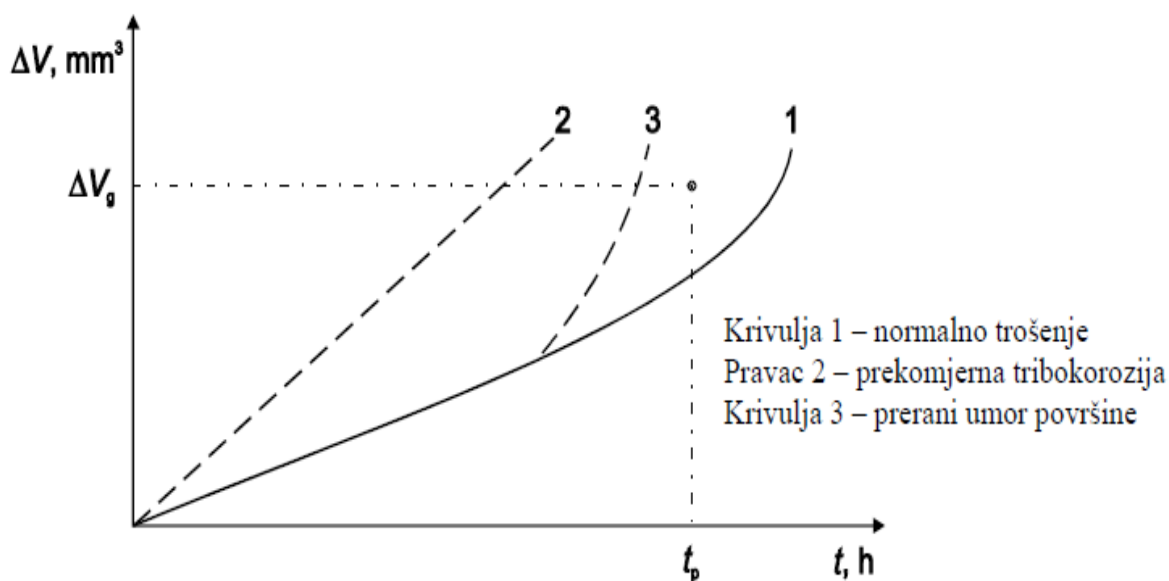
Relativno gibanje se može opisati kao strujanje. Postoji sljedeći stupanj opasnosti od pojedinih mehanizma trošenja:

- Umor površine - jako visoki
- Tribokorozija – niski

Pokazatelj otpornosti na trošenje je dinamička izdržljivost površine.

Karakteristični primjeri djelovanja kavitacijske erozije su: propeleri, propelerske turbine i centrifugalne pumpe.

Moguće promjene iznosa trošenja pri eroziji kapljevnom prikazane su slikom 46.



Slika 46. Procesi trošenja pri kavitacijskoj eroziji [4]

Mjere za izbjegavanje kavitacijske erozije su:

- konstrukcijske mjere
- izbor materijala dovoljne dinamičke izdržljivosti površine i dovoljne korozijske postojanosti
- dodavanje aditiva za smanjenje napetosti površine rashladne tekućine

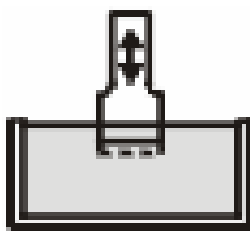
Konstrukcijskim mjerama je svrha eliminacija ili smanjenje uzroka, tj. kavitacijskog režima strujanja.

Za izbor materijala vrijede jednaka načela i podaci koji su već navedeni kod erozije kapljevnom.

2.3.3.1. Eksperimentalno određivanje otpornosti na kavitacijsku eroziju

Erozijsko ispitivanje vibracijskom kavitacijom (ASTM G 32)

Na slici 47 prikazana je shema ispitivanja, a u tablici 5 je dan opis i parametri ispitivanja.



Slika 47. Shema ispitivanja vibracijske kavitacije [4]

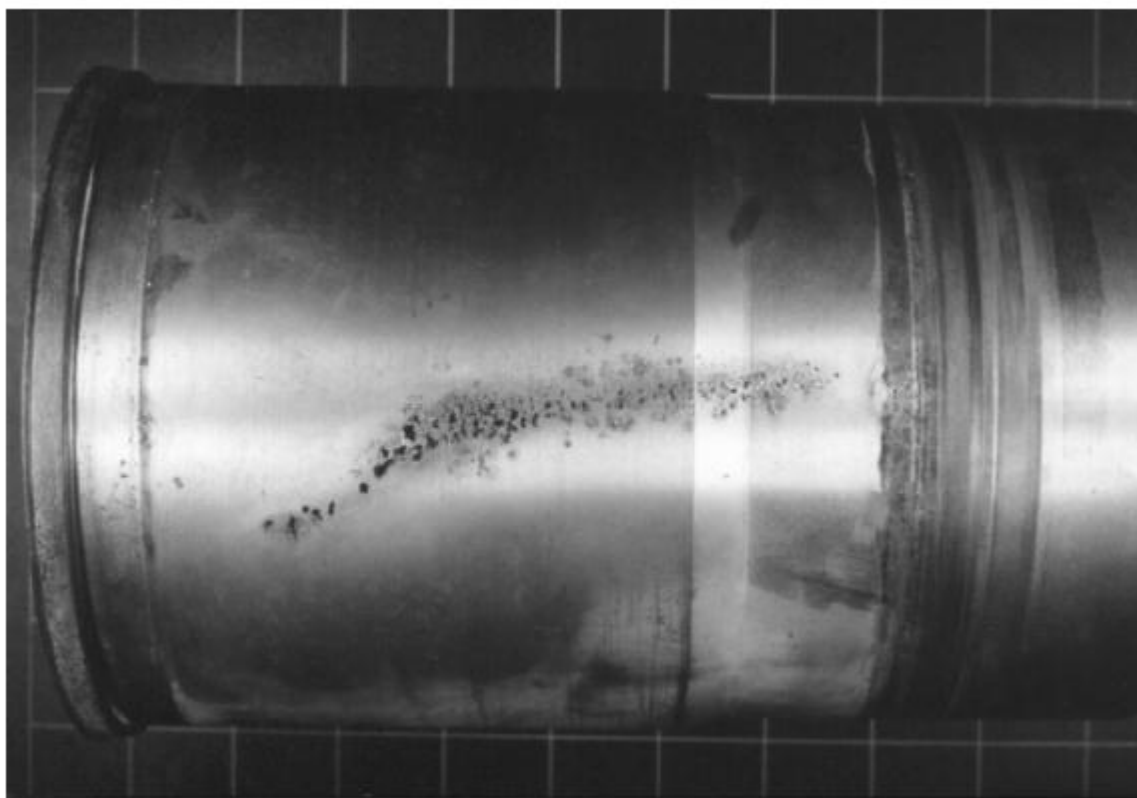
Svrha ispitivanja	Određivanje iznosa kavitacijske erozije na površinu uzorka koji vibrira visokom frekvencijom u ispitnoj tekućini (destilirana voda)
Uzorci	Cilindrični uzorak promjera $15,88 \pm 0,05$ mm
Uvjeti ispitivanja	<ul style="list-style-type: none"> - Frekvencija vibriranja: $20 \pm 0,2$ kHz - Amplituda vibriranja: $0,051 \text{ mm} \pm 5\%$ - Volumen ispitne tekućine: 600-900 ml - Dubina tekućine: > 60 mm - Temperatura tekućine: $22 \pm 1^{\circ}$ C
Mjerenje	<ul style="list-style-type: none"> - Gubitak mase - Prosječna dubina erozijskog trošenja
Vrsta trošenja	Kavitacijska erozija

Tablica 5. Ispitivanje vibracijske kavitacije, [4]

2.3.3.2. Primjeri nepredviđene erozije kapljevnom (kavitacijom)



Slika 48. Kavitacijska erozija izazvana strujanjem rashladnog medija na košuljici cilindra brodskog motora [4]



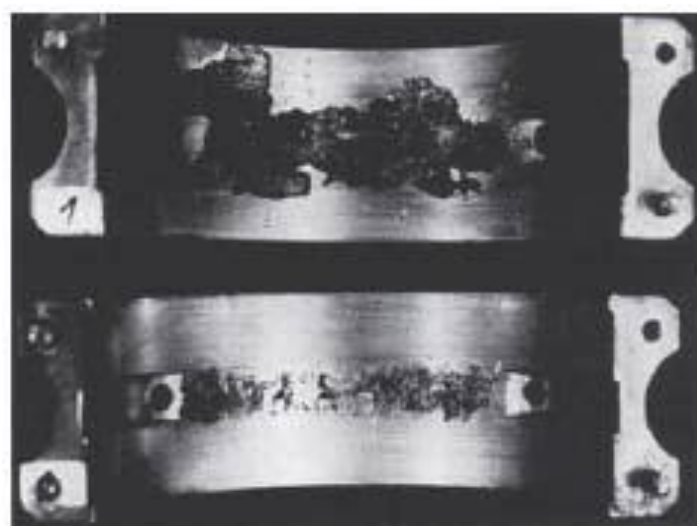
Slika 49. Košuljica Diesel-motora oštećena kavitacijskom erozijom, [4]



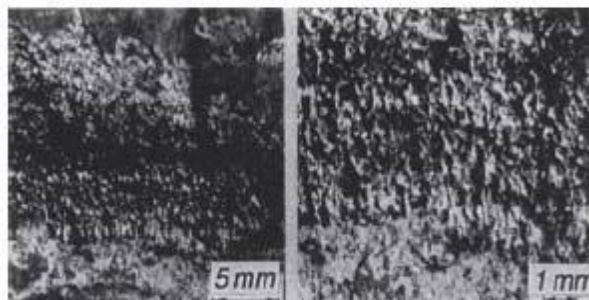
Slika 50. Kavitacijska erozija rotora centrifugalne pumpe [4]



Slika 51. Kavitacijska erozija propelera, [4]



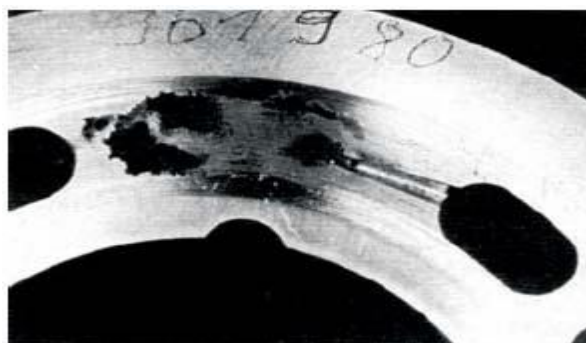
Slika 52. Kavitacijska erozija između dvaju dovoda ulja kliznog ležaja od bijelog metala, [4]



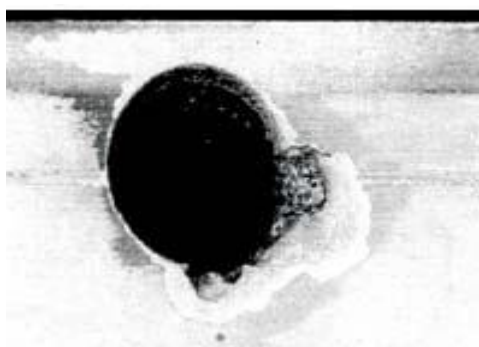
Slika 53. Poroznost zbog kavitacijske erozije na ulaznom bridu lopatice pumpe od čelika X5CrNi13-4 [4]



Slika 54. Oštećenja zbog kavitacijske erozije na ulazu vode u rotor Francisove turbine od Cr čeličnog lijeva [4]



Slika 55. Oštećenje od kavitacije na kliznoj plohi hidrauličke pumpe – razdjelna ploča od posebne mjedi, slika tvrtke Brueninghaus Hydromatik GmbH, [4]



Slika 56. Oštećenje od kavitacije zbog strujanja na izlaznim otvorima hidrauličke pumpe od nitriranog čelika, slika tvrtke Brueninghaus Hydromatik GmbH, [4]

2.4. Čimbenici koji djeluju na koroziju plinovoda

Na koroziju materijala plinovoda primarno utječu neki čimbenici koji su lako dostupni tijekom transporta unutar sustava. Ti faktori između ostalih uključuju pH vrijednosti plina, prisutne oksidirajuće agense, temperaturu sustava, brzinu strujanja fluida, smično naprezanje stjenki cijevi, veličinu prisutnih čestica, sastav i viskoznost fluida.

2.4.1. pH

Na brzinu korozije kod većine metala djeluje pH pa su cjevovodi za transport ugljikovodika podložni koroziji uzrokovanoj naprezanjem i korozijskom raspucavanju prilikom naprezanja, kod visokog pH. Isto tako pH potiče galvansku koroziju u metalima i slitinama. Za korozije povezane s pH, brzina korozije metala topivih u kiselinu, kao što je željezo, prevladavajući utjecaj ima brzina prijenosa oksidanta (obično otopljenog kisika) na površinu metala budući da se amfoterni metali, kao što su aluminij i cink, brzo otapaju u kiselim ili lužnatim otopinama. Međutim, pH ne djeluje značajno na koroziju plemenitih metala kao što su zlato ili platina. [5]

2.4.2. Oksidirajući agensi

Oksidirajući agensi su često snažni ubrzivači korozije. U svojoj studiji na osnovu sustava monoetalomina Veawab i Aroonwilas su pokazali da su ion bikarbonata (HCO_3^-) i voda (H_2O) primarni oksidirajući agensi, dok su Stack i suradnici utvrdili da kisik doprinosi erozijskoj koroziji u vodenim suspenzijama čvrstih čestica. U mnogim slučajevima oksidacijska moć otopine je najvažnije pojedinačno svojstvo u poticanju korozije. U slučaju da je uključen kisik dolazi do brze reakcije između O_2 i polarizirajućeg sloja apsorbiranog atoma vodika na sloju kisika i ta reakcija brzo uklanja polarizirajući sloj. [5]

2.4.3. Temperatura

Kao i kod većine ostalih kemijskih reakcija, brzina korozije raste s temperaturom jer mobilnost iona, pa stoga i vodljivost, rastu s temperaturom. Temperatura i tlak upravljaju topivošću korozivnih komponenti u fluidima. Te komponente uključuju kisik, ugljik dioksid (ili H_2S u slučaju polja koje sadrži ugljikovodike s visokim sadržajem sumporovodika), klorid i između ostalih i octenu kiselinu. Po jednostavnom pravilu, brzina reakcije se udvostručuje kod porasta temperature od $6,6\text{ }^\circ\text{C}$ do $10\text{ }^\circ\text{C}$. Ovaj linearni rast prestaje na nekim mjestima, djelomično zbog promjene u oksidacijskom filmu koji prekriva površinu. Temperatura ima i sekundarno djelovanje zbog utjecaja na topivost zraka (O_2), koji je najčešća oksidacijska supstanca koja djeluje na koroziju. [5]

2.4.4. Brzina strujanja fluida

Brzina fluida igra važnu ulogu u brzini korozije. Kada je brzina vrlo velika, sudar čestica prisutnih u fluidu s unutrašnjom stjenkom cijevi uzrokuje uklanjanje zaštitnog oksidnog sloja i nekih metala ispod njega uzrokujući eroziju što s vremenom dovodi do erozijske korozije. Isto tako, kada je uključen H_2O , brzina vode od 9,1 do 12,2 m/s inducira koroziju, budući da porast relativnog gibanja između korozivne otopine i površine metala često ubrzava koroziju. [5]

2.4.5. Smično naprezanje stjenki

Smično naprezanje stjenki je jedan od parametara koji jako djeluje na hidrodinamički induciranu koroziju, kao što je erozijska korozija. Turbulentno strujanje se često koristi u industriji plina za transport fluida u cilju povećanja efikasnosti transporta i minimiziranja troškova. Čestice i ostale geometrijske promjene tijekom protjecanja uzrokuju porast smičnog naprezanja zbog abrazije, dovodeći do smicanja (površinskog trenja), koje na kraju inducira koroziju unutarnje stjenke trošenjem zaštitnog premaza. [5]

2.4.6. Dimenzija čestica

Veličina čestica koje se u mreži cjevovoda gibaju s prenošenim fluidom igra važnu ulogu u poticanju unutarnje korozije u cjevovodu. Erozijske i kavitacijske korozije spadaju među korozije za koje se smatra da bi mogle biti inicirane raspodjelom čestica po veličini. Niu i Cheng, te Xu i suradnici su koristeći pijesak, odnosno Ni matricu od kompozitnog sloja slitine pojačanog nanočesticama, utvrdili da čestice mogu inicirati erozijsku koroziju, dok su Obanijesu i suradnici utvrdili sposobnost klatratnih hidrata nastalih prilikom formiranja hidrata u plinovodu da iniciraju erozijsku, kavitacijsku, galvansku i elektrolitsku koroziju, što ovisi o fazi formiranja, točki kontakta, brzini i sastavu plina. Objašnjeno je da čestice koje se gibaju brzinom zvuka ili nadzvučnom brzinom prilikom udara u unutarnju stjenku dovode do postepenog krhanja površine cijevi čime se ona izlaže onoj vrsti korozije koja tamo prevladava. [5]

2.4.7. **Kemijski sastav i koncentracija**

Sastav i koncentracija plina igraju važnu ulogu u brzini korozije transportnih cjevovoda. Dok su Zhao i suradnici, utvrdili da koncentracija iona prenošenih fluida potiče korozijsko pucanje pod naprežanjem drugi istraživači su utvrdili da postoje različiti odnosi između brzine korozije cijevi i sastava i koncentracije. Utjecaj pH i koncentracije na brzinu korozije najlakše je razumjeti putem elektrokemijske reakcije. Za bilo koji pH, brzina korozije cijevi raste s koncentracijom nemetalnih komponenti u fluidu. Do toga dolazi jer režim korozije slitina metala kontrolira djelomično zaštitni površinski film, a do korozijskih reakcija pretežno dolazi na prekidima ili na dijelovima filma s nedostacima. Iz toga proizlazi da se dijelovi površine bez filma povećavaju s padom pH mase i porastom koncentracije iona nemetala u fluidu. To je u skladu s poznatim svojstvom iona nemetala kao uzročnika razlaganja filma i poznatom nestabilnošću metalnih hidroksida u otopinama s pH manjim od 10,5. Stanat AZ91D (tlačno lijevana magnezijaska slitina poznata kao zamjena za cink i aluminij zbog visoke čistoće i visoke otpornosti na koroziju) cijenjen je u industriji zbog svojih svojstava (Tablica 6) i (Tablica 7) i sposobnosti smanjenja brzine korozije cjevovoda s premazom, jer djeluje kao brana koja sprječava napad iona nemetala i tako smanjuje osjetljivost slitina na koroziju, ustanovljeno je da povećanje koncentracije stanata ima nepovoljan učinak na otpornost koroziji. [5]

Tablica 3. Tipična mehanička svojstva AZ91 odljevaka kod sobne temperature				
Svojstvo	AZ91A,B,D		AZ91C,E	
	F Čvrstoća	F Čvrstoća	T4 Čvrstoća	T6 Čvrstoća
Čvrstoća na vlak, MPa (10 ³ psi)	230 (33)	165 (24)	275 (40)	275 (40)
Granica opružnosti, MPa (10 ³ psi)	150 (22)	97 (14)	90 (13)	145 (21)
Izduživanje na 50 mm (2in) %	3	2,5	15	6
Maksimalna granica opružnosti s otklonom od 0,2%, MPa (10 ³ psi)	165 (24)	97 (14)	90 (13)	130 (19)
Maksimalna nosivost, MPa (10 ³ psi)	-	415 (60)	415 (60)	515 (75)
Nosiva granica opružnosti, MPa (10 ³ psi)	-	275 (40)	305 (44)	360 (52)
Tvrdoća, HB	63	60	55	70
Tvrdoća, HRE	75	66	62	77
Čvrstoća na udar, J (ft.lbf)	2,7 (2,0)	0,79 (0,58)	4,1 (3,0)	1,4 (1,0)

Tablica 6. Tipična mehanička svojstva AZ91 odljevaka kod sobne temperature [1]

Tablica 4. Tipična vlačna svojstva AZ91C-T6 pješčanih odljevaka kod povišenih temperatura						
Temperatura ispitivanja		Čvrstoća na vlak		Granica opružnosti		Izduživanje
°C	°F	MPa	10 ³ psi	MPa	10 ³ psi	na 50mm %
149	300	185	27	97	14	40
204	400	115	27	83	12	40

Tablica 7. Tipična vlačna svojstva AZ91C-T6 odljevaka kod povišenih temperatura [1]

2.4.8. Viskoznost fluida

Ovo je bilo područje na koje se nije obraćala pozornost i o tome ne postoji suvremena literatura. Međutim znanost potvrđuje važnost viskoznosti fluida. Viskoznost je otpor fluida smičnim silama, a to znači i protoku. To je izraženo u veličini unutarnjeg trenja u fluidu, a mjeri se silom otpora po jedinici površine u homogenom fluidu. Prema tome, što je veća viskoznost manja je mobilnost i veće je vrijeme interakcije na površini između svojstava fluida i unutrašnje površine cijevi koja olakšava iniciranje korozije. [5]

3. PREVLAKE I SLOJEVI OTPORNI NA EROZIJSKO TROŠENJE

3.1. Samotekuće legure

Samotekuće legure (EN ISO 14920) su prihvaćene kao slojevi za zaštitu od trošenja u području proizvodnje motora, strojogradnje i proizvodnje postrojenja, kao i u području reperaturiranja te imaju i druge primjene u industriji. Ova grupa legura kombinira visoku otpornost na trošenje, npr. na abraziju i eroziju, s dobrom otpornošću na koroziju.

Tehničko naštrcavanje samotekućih legura provodi se konvencionalnim plamenim postupcima, čiji su investicijski troškovi i troškovi procesa niski. Radi poboljšanja tehnoloških svojstava, prevlačenje se odvija rastalnim procesom, čija temperatura leži između solidus i likvidus temperature legure. Zbog toga, ovisno o temperaturama i vremenu držanja, u sloju dolazi do reakcija koje povoljno utječu na karakteristike sloja (prijanjanje, poroznost, tvrdoću, otpornost na trošenje i gustoću). Poboljšano prijanjanje sloja uz osnovni materijal rezultat je difuzije elemenata, čime nastaje metalurška veza.

Primjenjuje se i visokobrzinsko plameno naštrcavanje, pri čemu se izbjegava rastaljivanje. Prednosti visokobrzinskog plamenog naštrcavanja su ravnomjerna debljina sloja i veća brzina nanošenja.

Tehnički uspjeh samotekućih legura proizlazi iz mogućnosti utjecanja na profil svojstava promjenom odnosa količina legiranih elemenata. Rasponi variranja legiranih elemenata ovisno o željenoj primjeni razmjerno su veliki. Iz proizvodnih razloga, ove legure imaju udio željeza koji nije neznatan, a metaloidni bor i silicij dodaju se kod proizvodnje kao ferolegure. Stoga sve samotekuće legure sadrže ugljik. Sljedeći popis prikazuje uobičajene raspone sastava ekonomski značajnijih NiCrBSi legura, od kojih se neke obogaćuju s WC:

- Krom (Cr).....0,0-30,00%
- Bor (B)0,9-4,00%
- Silicij (Si)0,6-4,25%
- Željezo (Fe)0,2-4,75%
- Ugljik (C)0,1-1,00%
- Nikal (Ni)ostatak

Nikal ima visoku žilavost i dobru otpornost na koroziju. Talište čistog nikla je razmjerno visoko, 1420 °C, ali ipak se dodatnim legiranjem manjim količinama bora i silicija

može smanjiti do 500 °C. Dodavanjem bora i silicija, kao i elemenata kroma, tijekom procesa prevlačenja dolazi do stvaranja tvrdih i na trošenje otpornih borida, silicida i karbida. [7]

3.1.1. Preduvjeti, zahtjevi i rubni uvjeti

3.1.1.1. Konstrukcijski preduvjeti i rubni uvjeti

Konstrukcijski preduvjeti za obradu tehničkim naštrcavanjem samotekućih legura u skladu su s DVS-Merkblatt 2308 (Pravila za oblikovanje dijelova i obradaka tehničkim naštrcavanjem).

Nadalje treba imati na umu da se slojevi u pravilu rastaljuju nakon procesa prevlačenja. Ovisno o postupku rastaljivanja (rastaljivanje plamenom, indukcijsko rastaljivanje, rastaljivanje u peći, rastaljivanje laserom), postoje ograničenja geometriji dijela i istu treba uskladiti s obratnim procesom. [7]

3.1.1.2. Troškovi

Primjena konvecionalnog procesa plamenog naštrcavanja, zbog niskih troškova investicije i troškova procesa, omogućuje ekonomičnu proizvodnju slojeva. Zbog mogućnosti visokog stupnja automatiziranja procesa prevlačenja, troškovi osoblja su razmjerno niski. Pozitivno je i to što priprema za različite geometrije dijela nije složena i što je postrojenje pokretljivo, tako da su pripremna vremena mala i prevlačenje je moguće na licu mjesta (npr. Kod reperaturnih prevlačenja na ugrađenom dijelu).

Obrada rastaljivanjem, koja se kod proizvodnje nekih slojeva ne može izbjeći, povećava troškove. Na troškovnu situaciju nepovoljno utječu i razmjerno visoki troškovi praha. Posebice zbačajno povećanje troškova utječu dodaci drugih tvrdih spojeva radi povećanja otpornosti na trošenje. Nedostatak stvaranja slojeva od samotekućih legura pomoću konvecionalnog procesa plamenog naštrcavanja jest u niskoj snazi plamena, a time i niskoj snazi prevlačenja.

Kod primjene visokobrzinskog postupka plamenog naštrcavanja, pri čemu općenito nema rastaljivanja, troškovi su razmjerno niži. Kod obrade rastaljivanjem mogu se primijeniti veće snage nanošenja. Općenito treba voditi računa o visokoj potrošnji procesnih plinova. [7]

3.1.1.3. Materijali

3.1.1.3.1. Prikladni osnovni materijali

Kao osnovni materijal mogu se primjeniti svi materijali koji su i toplinski i mehanički stabilni i čije se površine mogu ohrapaviti. Samotekuće legure se nanose na metalne materijale, pri čemu se iz financijskih razloga većinom primjenjuju konstrukcijski čelici.

Toplinska stabilnost osnovnog materijala ima posebice velik značaj kod procesa rastaljivanja. Budući da su uobičajene temperature u području između 1020 °C i 1200 °C, isključena je mogućnost nedopuštene promjene mikrostrukture osnovnoga materijala. U pojedinim slučajevima treba voditi računa o deformacijama, oksidaciji, potrebi provođenja obrada za redukciju zaostalih naprezanja i nepovratnim transformacijama. [7]

Zbog slabog podnošenja toplinskih opterećenja polimerni materijali se ne koriste.

3.1.1.3.2. Poželjno toplinski obrađeno stanje prije prevlačenja

Prethodna toplinska obrada osnovnog materijala svrhovita je samo u nekim slučajevima, jer se toplinski obrađeno stanje tijekom rastaljenja gubi.

Kod primjene induktivnih procesa taljenja, samo u površinskim područjima zbog skin-efekta, dolazi do promjene toplinski obrađenog stanja, tako da kod primjene većih obradaka toplinski obrađeno stanje u unutašnjosti ostaje nepromijenjeno.

Predgrijavanje površina koje se prevlače provodi se neposredno prije prevlačenja. Temperatura se odabire ovisno o vrsti tretiranog materijala, s time da treba izbjeći lokalno pregrijavanje. [7]

3.1.1.3.3. Poželjno stanje površine prije prevlačenja

Površinu dijela prije prevlačenja treba ohrapaviti. To se obavlja pjeskarenjem uz upotrebu prikladnih sredstava. Uvođenje međusloja moguće je, i potrebno izbjeći.

Propisi se nalaze u normi ISO 8501-1.

Kod procesa rastaljivanja u sučelnim zonama dolazi do dezoksidiranja, zbog čega se poboljšava prionljivost. Također je prisutna difuzija između sloja i osnovnog materijala, što također povećava prionljivost. [7]

3.1.2. Postupci prevlačenja

3.1.2.1. Pregled varijanti postupka

Za obradu samotekućih legura, zbog niskih investicijskih troškova i niskih troškova procesa, primjenjuju se niskoenergetski konvencionalni procesi plamenog naštrcavanja. Materijal za naštrcavanje dodaje se u praškastom obliku (zrna veličine $< 106 \mu\text{m}$) u plamen kojeg stvara gorivi plin/kisik.

Kao gorivi se plin pretežno koristi acetilen (C_2H_2), koji u usporedbi s alternativnim plinovima ima najvišu temperaturu plamena (3160°C), kao i najveću brzinu gorenja ($11,6 \text{ m/s}$). Radi izbjegavanja oksidiranja elemenata, plamen se može podesiti tako da bude reduktivan.

Mogu se primjeniti i postupak visokobrzinskog plamenog naštrcavanja i plazmatska tehnika. [7]

3.1.2.2. Mogući i tehnički/ekonomski opravdane debljine slojeva

Moguće područje debljine slojeva je od nekoliko μm do oko $1,6 \text{ mm}$. Samotekuće legure se pretežno primjenjuju u područjima zahtjeva na trošenje, a najčešće se upotrebljavaju debljine slojeva od 1 mm .

Postizive debljine slojeva ovise o odabranoj leguri, traženoj kvaliteti sloja i dopuštenim zaostalim naprezanjima, koja se debljinom sloja smanjuju. [7]

3.1.3. Svojstva obratka

3.1.3.1. Rizik promjene mjera i oblika

Tijekom postupaka prevlačenja nema zbačajnih problema sa održanjem dimenzija i oblika. Kod tankostijenih obradaka ipak treba pripaziti na dovoljno hlađenje između pojedinih koraka.

Tijekom procesa nakadnog staljivanja dolazi do zatvaranja pora i zgušnjavanja mikrostrukture, čija je posljedica smanjenje volumena. Promjena volumena iznosi $15\text{-}20\%$ te to treba uzeti u obzir kod prevlačenja; debljine slojeva koje se nanose moraju biti veće za taj postotak. [7]

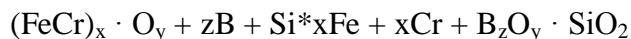
3.1.3.2. Mogućnosti naknadne obrade i toplinske obrade

Osnovno obilježje proizvodnje prikladnih slojeva iz samotekućih legura jest naknadne obrada staljivanjem. Iz ekonomskih razloga, proces rastaljivanja se često provodi neposredno nakon naštrcavanja („one step“ proces). Daljne mogućnost je staljivanje u dvostupanjskom („two step“) postupku, kod kojega između procesa prevlačenja i procesa staljivanja postoji vremenski razmak. Radna temperatura kod staljivanja leži između solidus i likvidus temperature i, ovisno o primjenjenoj leguri, iznosi između 1020 °C i 1200 °C. Ovisno o odabranoj temperaturi i vremenu držanja, u sloju dolazi do faznih reakcija koje značajno utječu na mikrostrukturu, i to na njezinu homogenost, poroznost i gustoću, kao i otpornost na trošenje i tvrdoću.

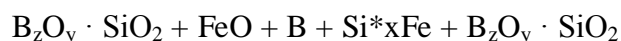
Pri temperaturama višim od oko 600 °C bor i silicij difundiraju na graničnu površinu između pojedinih lamela naštrcanih čestica te u područje između sloja i osnovnog materijala.

Nakon povišenja temperature iznad 900 °C u sloju, nastupaju slijedeće reakcije redukcije, čime se poboljšava kohezija u sloju kao i prijanjanje uz osnovni materijal:

Dezoksidacija unutar sloja:



Dezoksidacija unutar sloja:



Tijekom staljivanja, difuzijom dolazi do stvaranja metalurških veza između sloja i osnovnog materijala, a time do čvrstog spoja. Nataloženi bor-silikati i oksidi stvaraju učinak ogledala, tzv. „mokri sjaj“, koji je ujedno i vizulani kriterij za određivanje kraja procesa rastaljivanja.

Kod industrijskog načina rada, proces rastaljivanja provodi se autogenim plamenikom, induktivno ili u vakuumskoj peći. Staljivanje naštrcanog sloja u temperaturno upravljivoj vakuumskoj peći primjenjuje se ponajprije kod tankostijenih, deformacijama sklonih obradaka ili kod obradaka složene geometrijske površine. Kod dijelova rotacijski simetrične geometrije manje mase i dimenzija najprikladnije je staljivanje autogenim plamenom. Ova varijanta postupka je zbog malih tehničkih zahtjeva i niskih troškova postupka daleko najrašireniji postupak. Zbog razmjerno velike deformacije tijela, primjena ovog postupka za dimenzijski zahtjevne dijelove je ograničena. Indukcijsko staljivanje se provodi pretežno kod rotacijski simetričnih obradaka velike mase i dimenzija, jer se zbog skin-efekta ugrijava samo površinski dio. [7]

Nakon staljivanja slojevadijelove treba ohladiti sporo, radi izbjegavanja stvaranja neželjenih zaostalih naprezanja koja uzrokuju stvaranja napuklina i deformacija. Dijelovi se kontrolirano hlade u peći. [7]

3.1.3.3. *Ravnomjernost debljine sloja, održanje konture*

Kod automatiziranih posmaka plamenika, uz prikladan prah, mogu se proizvesti debljine slojeva i konture u uskim područjima tolerancije. Naknadni proces rastaljivanja može, posebice na rubovima dijelova, štetno utjecati na održanje dimenzija. [7]

3.1.3.4. *Otpornost na trošenje*

Zbog tvrdih faza koje nastaju, samotekuće legure imaju visoku otpornost na trošenje abrazijom i erozijom. Tvrde faze koje su nositelji otpornosti na trošenje su uglavnom nikal-borid (Ni_3B), krom-boridi kao CrB , Cr_5B_3 , i Cr_2B , kao i karbidi tipa M_7C_3 . Ostale faze koje također pridonose poboljšanju otpornosti na trošenje su krom-karbidi tipa Cr_{23}C_6 , silicidi tipa Ni_3Si i boridi tipa Cr_3B_4 i CrB_2 . Osim toga, samotekuće legure se prilikom obrade obogaćuju i s WC, a time se još povećava otpornost na trošenje. [7]

3.1.3.5. *Ostala svojstva*

Svojstva kvantitativno u velikoj mjeri ovise o koncentracijama metaloida (bor i silicij) kao i kroma. Najveće značenje samotekućih legura jest u kombiniranju dobre otpornosti na trošenje i koroziju. Ova se grupa materijala odlikuje izvrsnom zavarljivošću, otpornošću na udare i svojom čvrstoćom. Osim visoke tvrdoće kod sobne temperature, ovi tipovi legura imaju i izvrsnu čvrstoću u toplu stanju. Samotekuće legure imaju visoku otpornost na temperaturne promjene.

Nasuprot tome, kovkost je nepovoljna. Toplinska vodljivost i električna otpornost nalaze se u području vrijednosti za legure na osnovi nikla. [7]

3.1.3.5.1. *Dinamička izdržljivost*

Dinamička izdržljivost dijela se zbog slojeva samotekućih legura neće bitno promijeniti. Stupanj utjecaja ipak može manje varirati, ovisno o geometriji dijela i debljini stijenke dijela. [7]

3.1.3.5.2. *Tvrdoća*

Tvrdoća kao funkcija sadržaja metaloida varira u širokom području, od minimalnih do maksimalnih vrijednosti. Tvrdoća ima jednako veliki značaj kao i kemijski sastav, tako da komercijalna upotreba samotekućih legura ovisi o njihovoj tvrdoći. [7]

3.1.3.6. *Kontrola*

Kontrola toplinski naštrecanih slojeva na osnovi samotekućih legura može se obaviti nerazornim i razornim metodama.

U pojedinim se slučajevima kontrola dijeli na analizu mikrostrukture sloja, koja se provodi raznim postupcima svjetlosne i skening-elektronske mikroskopije, i na određivanje mehaničkih i tehnoloških svojstava. Mehanička se svojstva određuju normiranim i općeprihvaćenim postupcima ispitivanja.

Ukoliko se kontrola ne obavlja na obratku već na uzorcima, treba voditi računa o prenosivosti rezultata na geometriju dijela. [7]

3.2. Metalni karbidi

Toplinski naštrcane prevlake s karbidima ugrađenim u metalnu matricu su tip prevlake koji prevladava na tržištu za zaštitu od trošenja. Iz tehnike tvrdih metala poznati su određeni sastavi karbid-metal, koji zbog ograničene rastvorljivosti jednoga u drugome čine pouzdan temelj za tvrde faze u matrici. Kemijski sastav karbida kao i njihov oblik i veličina u značajnoj mjeri određuju ponašanje kod trošenja sloja, a mogu se odabrati u skladu sa zahtjevima. Metalne matrice odabiru se ovisno o pojedinom slučaju, pri čemu su žilavost, otpornost na visoke temperature i otpornost sloja na koroziju varijabilne u određenim granicama.

Područje primjene prevlaka od metalnih karbida je široko i zahvaća sva područja zaštite od trošenja klizanjem, abrazijom i erozijom. Za razliku od oksidno-keramičkih slojeva, metalni se karbidi upotrebljavaju za dobivanje debljih prevlaka sa značajno povišenom čvrstoćom prijanjanja. Ograničenje primjene je temperatura uporabe, jer poglavito u oksidirajućoj atmosferi karbidi pokazuju ograničenu otpornost na toplinsko opterećenje. Ove vrste prevlaka primjenjuju se u tiskarskoj i industriji papira, u gradnji turbina, kemijskoj industriji, proizvodnji i preradi čelika kao i u građevinarstvu.

Kod naštrcavanja na metalno-karbidne materijale dolazi do taljenja i rastaljivanja metalnih udjela bez prejakog toplinskog opterećenja karbida. Kod pregrijavanja karbida nastaju krhke faze, zbog kojih dolazi do istrgnuća tvrdih djelića iz matrice i time do loma prevlake. Zbog visoke kinetičke energije kod iskakanja djelića iz osnovnog materijala može doći do učinka očvrsnuća. Karbidi koji izlaze induciraju vlastita tlačna naprezanja u plastično oblikovljivim metalnim udjelima, tako da kod naštrcavanja nastaje vrlo gusti sloj. Ovisno o materijalu i postupku naštrcavanja, u blizini površine osnovnog materijala može doći do očvrsnuća. Time dolazi i do stvaranja među slojevima obratka i prevlake, čija vlačna čvrstoća prijanjanja iznosi više od 100Mpa.

Kao povoljan postupak za raspršivanje metalnih karbida u posljednjih se pet godina ustalio postupak visokobrzinskog plamenog naštrcavanja. U usporedbi s drugim procesima umjerenih temperatura plamena, čestice u usmjerenom mlazu naštrcavanja vrlo se brzo ubrzavaju do brzina većih od 500 m/s. Time se dobiva željena visoka kinetička energija udara. Ovi se materijali sve manje naštrcavaju i plazmatskim i plamenim postupcima. Ovisno o vrsti karbida, kod plamenog je naštrcavanja moguće i rastaljenje prevlake, pri čemu može doći do manjeg rastvaranja karbida. Novi razvoj se bavi elektrolučnim naštrcavanjem metalnih karbida, pri čemu se rabe kombinacije tvrdih spojeva i metala u obliku punjene žice.

U najviše primjenjivane kombinacije materijala danas se ubrajaju volframovi ili krom-karbidi u kobaltnoj, niklovoj ili nikal-krom matrici. Za povišenje otpornosti na koroziju WC se ugrađuje i u CoCr. Također, Cr_3C_2 i WC se dodaju kao miješani karbidi u obliku praha. Vrlo su rijetko do sada kao tvrdi spojevi primjenjivani TiC, TaC ili NbC. Zbog njegova rastvaranja, SiC se smatra neprikladnim, B_4C se vezan s Al ili Cu može dobro obraditi.

U vezanom prahu karbidi se nalaze u masenim udjelima od 50 do 90 %. Najčešće primjenjivani materijali za zaštitu od trošenja abrazijom ispod $500\text{ }^\circ\text{C}$ su WC-Co 88-12 i WC-Co 83-17, a WC-Co-Cr 86-10-4 kada osim trošenja postoji i opasnost od korozije te Cr_3C_2 -NiCr 75-25 za zaštitu od korozije i abrazije kod temperatura do $900\text{ }^\circ\text{C}$.

Od odlučujućeg značaja za pogodnost kod naštrcavanja te otpornost na trošenje jesu: oblik, veličina i raspored karbida kao i način proizvodnje praha. Tvrde čestice postoje u dimenzijama od $1\text{--}30\text{ }\mu\text{m}$, pri čemu se frakcije čestica od $1\text{--}2\text{ }\mu\text{m}$ homogeno raspoređuju u sloju, te daju najbolju zaštitu od trošenja erozijom i abrazijom. [7]

3.2.1. Pretpostavke, zahtjevi i rubni uvjeti

3.2.1.1. Konstrukcijski preduvjeti i rubni uvjeti

Za primjenu metalno-karbidnih naštrcanih slojeva kod visokozahtjevanih površina obradaka vrijede isti konstrukcijski preduvjeti kao i kod dobivanja metalnih prevlaka (DVS-Merkblatt 2308). [7]

3.2.1.2. Isplativost/troškovi

Cijena toplinski naštrcanog sloja metalnih karbida veća je od cijene metalnih ili oksidno-keramičkih prevlaka. Uzrok tome je skupa proizvodnja praha, jer se visoka kvliteta sloja može dobiti samo iz odgovarajućih prahova. Nadalje je kod visokobrzinskog plamenog naštrcavanja, u usporedbi sa konvencionalnim plamenim ili plazmatskim naštrcavanjem, potrebna znatno veća količina gorivog plina, što značajno poskupljuje prevlaku. Istovremeno treba voditi računa o tome da se visoke kvalitete sloja mogu dobiti samo visokobrzinskim plamenim ili detonacijskim naštrcavanjem. [7]

3.2.1.3. Materijali

3.2.1.3.1. Prikladni osnovni materijali

Kao osnovni materijali mogu se prevlačiti svi materijali i obratci koji su, osim toplinskom, izloženi i mehaničkom opterećenju. Pritom se u ovu grupu u strojogradnji ubrajaju svi tehnički upotrebljivi metali. Uvjetno se procesom naštrcavanja, posebice fokusiranim mlazom naštrcavanja, kod visokobrzinskog plamenog naštrcavanja obradak može ugrijati iznad 100 °C. Pritom se utjecaj na osnovni materijal može isključiti odgovarajućim mjerama hlađenja. [7]

3.2.1.3.2. Poželjno toplinski obrađeno stanje prije prevlačenja

Kako se sloj metalnih karbida nakon nanošenja više ne rastaljuje, toplinski obrađeno stanje obratka mora u početku odgovarati konačnom željenom stanju. Kod primjene induktivnih procesa taljenja, samo u površinskim područjima zbog skin-efekta, dolazi do promjene toplinski obrađenog stanja, tako da kod primjene većih obradaka toplinski obrađeno stanje u unutašnjosti ostaje nepromijenjeno. Gotovo da ne postoji mogućnost prevlačenja difuzijski obrađenih površina. [7]

3.2.1.3.3. Poželjno stanje površine prije prevlačenja

Površinu obratka prije prevlačenja treba očistiti od ulja, masti, hrđe i nečistoća. Dodatno ohrapljavanje tokarenjem ili sačmarenjem korundnim alatima aktivira površinu i poboljšava prijanjanje sloja i osnovnog materijala. Nisu potrebni prijanjajući međuslojevi. [7]

3.2.2. Postupci prevlačenja

3.2.2.1. Pregled varijanti postupka

U načelu postoji mogućnost obrade metalnih karbida svim uobičajenim varijantama postupka toplinskog naštrcavanja, tj. visokobrzinskim plamenim, plamenim, plazmatskim naštrcavanjem, a punjena žica se može obrađivati i elektro-lučnim naštrcavanjem. Najbolja kvaliteta u pogledu tvrdoće, otpornosti na trošenje, čvrstoće prijanjanja i smanjenje poroznosti dobiva se kod visokobrzinskog plamenog naštrcavanja. [7]

3.2.2.2. *Mogući i tehnički/ekonomski opravdane debljine slojeva*

Ovisno o postupku prevlačenja, moguće debljine slojeva su u području oko 20 μm do više od 10 mm. S tehničkog, a posebice s ekonomskog gledišta opravdane su debljine slojeva između 100 i 500 μm . Ovisno o postupku naštrcavanja i u djelu tvrdog metala, kod debljih slojeva stupanj učinkovitosti nanošenja značajno pada. [7]

3.2.3. *Svojstva obratka*

3.2.3.1. *Rizik promjene mjera i oblika*

Zbog niskog toplinskog (i mehaničkog) opterećenja obratka, tijekom postupka prevlačenja općenito ne postoji nikakav rizik promjene mjera i oblika.

U slučaju tankostijenih obradaka i nedovoljnog hlađenja, tijekom postupka prevlačenja ipak može doći do deformiranja obradaka. Takvu deformaciju bi u svakom slučaju trebalo izbjeći, jer naknadno ravnjanje prevučenog obradka nije dopušteno zbog visoke krhkosti oksidno-keramičkih slojeva. [7]

3.2.3.2. *Mogućnosti naknadne obrade i toplinske obrade*

Ovisno o postupku, materijalu i primjeni dobivaju se hrapavosti površine, s kojima se obradak može ugraditi bez naknadne obrade. Radi dovođenja mjera u tražene granice, prevlake se mogu naknadno obraditi.

Ukoliko se za metalnu matricu odabere samotekuća legura, naštrcani se slojevi rastaljuju toplinskom obradom, tj. također se zgnjušnjavaju. (vidi poglavlje 3.1.3.). [7]

3.2.3.3. *Ravnomjernost debljine sloja, održanje konture*

Debljine slojeva koje se dobivaju toplinskim naštrcavanjem, ovisno o dodatnom materijalu za naštrcavanje i postupku naštrcavanja, imaju granice tolerancija od $\pm 20 \mu\text{m}$. Ipak, prilagođeno vođenje procesa u pojedinačnim slučajevima omogućuje ispunjenje znatno manjih tolerancija debljine $\pm 5 \mu\text{m}$. Preduvjet je automatiziran proces prevlačenja. [7]

3.2.3.4. *Otpornost na trošenje*

Ovisno o odabiru materijala, postupku i naknadnoj obradi, kod prevlačenja se dobivaju odlične karakteristike u području trošenja abrazijom, erozijom i klizanjem. Induciranjem zaostalih tlačnih naprezanja u sloju značajno se poboljšava otpornost na trošenje.

Slojevi metalnih karbida mogu se nanijeti tako da postignu zadovoljavajuću žilavost, kako bi bili u stanju podnijeti udarce bez opterećenja. [7]

3.2.3.5. Ostala svojstva

Kod prikladnog odabira materijala, slojevi mogu pružiti izvrsnu zaštitu od korozijski agresivnih tekućina. Poroznosti manje od 0,5 % i vlačne čvrstoće prijanjanja više od 100 Mpa izazivaju koroziju donjih slojeva, a to je jedan od najčešćih mehanizama dotrajavanja naštrcanih slojeva. [7]

3.2.3.5.1. Dinamička izdržljivost

U pravilu, prevlačenje metalnim karbidima ne utječe na dinamičku izdržljivost obratka. Kod vrlo tankostijenih komponenata i viših izmjeničnih savojnih opterećenja zapažen je manji pad dinamičke izdržljivosti obratka. [7]

3.2.3.5.2. Tvrdća

Dobri slojevi metalnih karbida postižu maksimalne vrijednosti makrotvrdća i vrijednosti mikrotvrdća do 1500 HV. [7]

3.2.3.6. Kontrola

Toplinski naštrcani slojevi mogu se ispitivati isključivo razornim metodama. Samo se debljina sloja može nerazornim metodama.

Mogu se primjenjivati metalografske, odnosno keramografske metode.

Raširena je praksa slučajno odabiranje obradaka iz prevučene serije obradaka, a zatim rezanje i priprema presjeka, kao i ispitivanje svjetlosnim ili raster-elektronskim mikroskopom.

Za određivanje karakteristika sloja – čvrstoće prijanjanja, otpornosti na trošenje i otpornosti na koroziju, postoji više normiranih i općeprihvaćenih metoda ispitivanja.

Čvrstoća prijanjanja se u pravilu kontrolira prema DIN EN 852. Za vrednovanje otpornosti na trošenje provode se tribološka ispitivanja. Otpornost na koroziju se može procijeniti praćenjem odnošenja slojeva prevučenih obradaka u agresivnim medijima. [7]

Kod provođenja skupnih ispitivanja, koja se u pravilu ne provode na samome obratku već na prevučenim uzorcima, treba voditi računa o prenosivosti rezultata na konkretni slučaj.

3.3. Metalni oksidi

U odnosu na druge materijale, oksidno-keramički slojevi zbog specifičnih svojstava nude niz potencijalnih prednosti za industrijsku uporabu. Tako keramički materijali u usporedbi s metalima često imaju bolju otpornost na koroziju, oksidaciju i trošenje. Većina tih materijala podnosi više temperature procesa te su većinom dobri toplinski i električki izolatori.

Značajno područje primjene oksidno-keramičkih materijala jest zaštita zahtjevnih pozicija od trošenja. Otpornost na trošenje oksidno-keramičkih materijala posebice se temelji na visokoj energiji vezanja i kemijskoj otpornosti. Profil karakteristika ovih materijala omogućio je posebno veliku primjenu u tiskarskoj industriji, industriji papira i industriji strojeva za tekstilnu industriju, a također za produljenje vijeka transportnih valjaka, valjaka za prešanje i tisak.

Odlična kemijska otpornost oksidnih vrsta keramika na djelovanje niza agresivnih tekućina omogućuje primjenu u zaštiti od trošenja u kemijskoj industriji i industriji prehrambenih artikala, npr. u industriji pumpi i armatura.

Proces prevlačenja se, kao i svi postupci toplinskog naštrcavanja, odvija rastaljivanjem praškastih oksidno-keramičkih dodatnih materijala za naštrcavanje (koji se proizvode sinteriranjem ili drobljenjem) izvorom topline i nanošenjem rastaljenih tekućih čestica na površinu obratka.

Značajna razlika u vođenju procesa jest u nanošenju tvrdih međuslojeva između oksidno-keramičkog pokrivnog sloja i, u pravilu metalne, gornje površine obratka. Ovi međuslojevi služe za izjednačavanje razlika u karakteristikama grupa materijala (npr. koeficijenta toplinskog rastezanja).

Proizvodnja slojeva iz metalnih oksida toplinskim naštrcavanjem u pravilu se odvija plamenim naštrcavanjem praha ili plazmatskim naštrcavanjem. Metalni se oksidi općenito odlikuju visokim talištima, zbog čega se postupci njihova naštrcavanja moraju odvijati uz uporabu izvora topline visoke temperature.

Čvrstoća prijanjanja oksidno-keramičkih slojeva je općenito niža od čvrstoće prijanjanja metalnih slojeva ili slojeva od metalnih karbida. Posebice treba voditi računa o velikoj razlici svojstava između materijala oksidno-keramičkih slojeva i većine metalnih osnovnih materijala. [7]

Najčešće primjenjivani oksidno-keramički materijali slojeva i glavna područja njihove primjene prikazani su u tablici 8.

Al_2O_3	Zaštita od trošenja, električna izolacija
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$	Zaštita od trošenja
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	Zaštita od trošenja, električna izolacija
Cr_2O_3	Zaštita od trošenja, zaštita od korozije
$\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$	Zaštita od trošenja, niski faktor trenja
TiO_2	Umjerena zaštita od trošenja, niska električna vodljivost
$\text{TiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$	Zaštita od trošenja i korozije, toplinska postojanost
$\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$	Toplinska izolacija, otpornost na visoke temperature, otpornost na eroziju
$\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$	Otpornost na koroziju zbog visoke temperature i nakoroziju zbog vrućih plinova, otpornost na promjene temperature, toplinska izolacija
$\text{ZrO}_2\text{-MgO}$	Toplinska izolacija, otpornost na abraziju

Tablica 8. Glavna područja primjene oksidno-keramičkih slojeva [7]

3.3.1. *Preduvjeti, zahtjevi i rubni uvjeti*

3.3.1.1. *Konstruktivski preduvjeti i rubni uvjeti*

Za primjenu oksidno-keramičkih materijala slojeva kod visokozahijevanih površina obradaka vrijede isti konstruktivski preduvjeti kao i za proizvodnju metalnih ili metalno-karbidnih slojeva (DVS-Merkblatt 2308). [7]

3.3.1.2. *Isplativost/troškovi*

Troškovi proizvodnje oksidno-keramičkih slojeva su uvijek manji od troškova proizvodnje metalnih slojeva ili slojeva od metalnih karbida. Ipak je teško iznijeti jednoznačnu procjenu, zbog široke palete obrađivanih metala kao i mogućih tehnologija naštrcavanja. Niže cijene prevlačenja posebice se temelje na razmjerno niskim cijenama dodatnih materijala za naštrcavanje. Na troškovnu situaciju loš utjecaj ima primjena plazmatskog naštrcavanja kod nanošenja oksidno-keramičkih slojeva. Plazmatsko naštrcavanje uvjetuje relativno skupu tehniku koja se isplati tek na velikom broju komada. Plameno

naštrcavanje praha je, naprotiv, jednostavan postupak, kod kojega je nedostatak nizak stupanj proizvodnosti kod nanošenja prevlake (kg/h). Slojevi dobiveni plamenim naštrcavanjem praha općenito imaju lošije karakteristike u pogledu poroznosti sloja i prijanjanja. [7]

3.3.1.3. Materijali

3.3.1.3.1. Prikladni osnovni materijali

Kao osnovni materijali mogu se koristiti svi materijali koji se postupkom toplinskog naštrcavanja mogu prevlačiti metalnim ili metalno-karbidnim materijalima.

To su u pravilu gotovo svi tehnički upotrebljivi metalni materijali, koji imaju dovoljnu mehaničku i toplinsku stabilnost. Prevlačenje keramičkih i organskih materijala u industrijskoj praksi nije rašireno. Istraživanja prevlačenja takvih materijala utvrđuju da je, uz isounjenje određenih preduvjeta, moguće provođenje i takvih postupaka.

U procesu naštrcavanja može doći do ugrijavanja dijelova koji se prevlače na temperaturu višu od 100 °C. Pritom treba isključiti nedopustive štetne promjene osnovnog materijala (npr. promjenu strukture, itd.). [7]

3.3.1.3.2. Poželjno toplinski obrađeno stanje prije prevlačenja

Toplinski obrađeno stanje treba odgovarati željenom toplinski obrađenom stanju gotovog obratka. Toplinsku obradu obradaka koji se prevlače u pravilu treba izbjeći. Nitrirane ili pougljičene površine obradaka ne mogu se prevlačiti. [7]

3.3.1.3.3. Poželjno stanje površine prije prevlačenja

Površina obratka koji se prevlači u pravilu se čisti i aktivira sačmarenjem. Nakon toga se u pravilu nanosi metalni, prijanjajući međusloj, na koji se naštrcava oksidno-keramički sloj. Kao međuslojevi za bolje prijanjanje većinom se primjenjuju nikal-aluminijske legure ili nikal-krom legure. Ti se međuslojevi često nanose da bi se površine koje se prevlače zaštitile od korozije, jer oksidno-keramički pokrivni slojevi, zbog svoje poroznosti, uglavnom pružaju razmjerno niski stupanj zaštite od korozije. [7]

3.3.2. Postupci prevlačenja

3.3.2.1. Pregled varijanti postupka

Među postupcima prevlačenja plameno naštrcavanje praha se primjenjuje kod razmjerno niskih zahtjeva na sloj, a plazmatsko naštrcavanje kod povišenih zahtjeva na prevlaku. Plazmatsko naštrcavanje u odnosu na plameno naštrcavanje praha ima prednost veće raspoloživosti toplinskom energijom i veće brzine čestica. Stoga se plazmatskim naštrcavanjem mogu dobiti slojevi manje poroznosti i homogenije strukture.

Osim primjenjenog postupka naštrcavanja, utjecaj na karakteristike sloja može imati i način vođenja postupka prevlačenja. Tako je primjerice, uz odgovarajuće vođenje procesa, moguće dobivanje stupnjevanih slojeva. Stupnjevanje se može odnositi na poroznost sloja (npr. za povećanje ili smanjenje poroznosti sloja na površini sloja), ali i na raspodjelu materijala. Primjerice, mješavine materijala i pridruženi odnosi miješanja mogu se u naštrcanom sloju stupnjevito podesiti. [7]

3.3.2.2. Mogući i tehnički/ekonomski opravdane debljine slojeva

Postizivo područje debljina slojeva nalazi se u redu veličina od oko 10 μm do nekoliko milimetara. Podesive debljine sloja pritom ovise o primjenjenom dodatnom materijalu za naštrcavanje, kao i o primjenjenom postupku naštrcavanja i vođenju procesa.

Tehnički opravdano područje debljine slojeva pritom ovisi o pojedinom profilu zahtjeva. Kod slojeva za toplinsku zaštitu, primjerice, česti je zahtjev najdeblji mogući sloj, a u slučaju slojeva za zaštitu od trošenja dovoljan je tanki sloj. [7]

3.3.3. Svojstva obratka

3.3.3.1. Rizik promjene mjera i oblika

Zbog niskog toplinskog (i mehaničkog) opterećenja obratka, tijekom postupka prevlačenja općenito ne postoji nikakav rizik promjene mjera i oblika.

U slučaju tankostijenih obradaka i nedovoljnog hlađenja, tijekom postupka prevlačenja ipak može doći do deformiranja obradaka. Takvu deformaciju bi u svakom slučaju trebalo izbjeći, jer naknadno ravnjanje prevučenog obradka nije dopušteno zbog visoke krhkosti oksidno-keramičkih slojeva. [7]

3.3.3.2. *Mogućnosti naknadne obrade i toplinske obrade*

Naštrcane oksidne keramike u pravilu se mogu naknadno obrađivati brušenjem i to radi održanja mjera i kvalitete površine. [7]

3.3.3.3. *Ravnomjernost debljine sloja, održanje konture*

Debljine slojeva koje se dobivaju toplinskim naštrcavanjem, ovisno o dodatnom materijalu za naštrcavanje i postupku naštrcavanja, imaju granice tolerancija od $\pm 20 \mu\text{m}$. Ipak, prilagođeno vođenje procesa u pojedinačnim slučajevima omogućuje ispunjenje znatno manjih tolerancija debljine $\pm 5 \mu\text{m}$. Preduvjet je automatiziran proces prevlačenja. [7]

3.3.3.4. *Karakteristike trošenja*

Zbog postojeće visoke kemijske energije vezanja kao i kemijske otpornosti, toplinski naštrcani oksidno-keramički materijali imaju izuzetna svojstva otpornosti na trošenje, i to trošenja klizanjem, abrazijom i erozijom.

U slučaju zahtjeva na otpornost na udarno opterećenje keramičkih materijala, treba imati na umu da je njihova otpornost na stvaranje napuklina i posebice prema širenju napiklina vrlo niska. [7]

3.3.3.5. *Ostala svojstva*

Osim izvrsne otpornosti na trošenje, u ovom zaključku prije svega treba spomenuti toplinsku i električku instalaciju. Keramički materijali često imaju biokompatibilna svojstva, što omogućuje njihovu primjenu u području medicinske tehnike.

Iako oksidno-keramički materijali u mnogo slučajeva imaju izvrsnu otpornost na koroziju, ipak se u većini slučajeva ne savjetuje njihova primjena kao čistih slojeva za zaštitu od korozije. Kod naštrcanih je slojevima u svim slučajevima prisutan porozitet, koji je uglavnom visok. Stoga ovi slojevi pružaju najčešće niski stupanj zaštite osnovnog materijala koji se nalazi ispod njih.

Upotreba oksidno-keramičkih slojeva za zaštitu od korozije općenito je moguća uz dodatno prevlačenje sloja organskim tvarima. Ovaj se proces u praksi primjenjuje pretežno u slučajevima kada se uz visoke zahtjeve na trošenje postavljaju i zahtjevi na otpornost na koroziju. [7]

3.3.3.5.1. Dinamička izdržljivost

Prevlaka u pravilu nema utjecaja na dinamičku izdržljivost obratka. Ovisno o geometriji obratka (vrlo tankostijeni obratci) i nanesejnoj debljini sloja, taj utjecaj ipak može biti značajan. [7]

3.3.3.5.2. Tvrdća

Tvrdća oksidno-keramičkih naštrcanih slojeva je ovisna o dodatnom materijalu za naštrcavanje, odnosno o postupku naštrcavanja. Na tvrdoću materijala sloja može se utjecati vođenjem procesa naštrcavanja. [7]

3.3.3.6. Kontrola

Toplinski naštrceni slojevi mogu se ispitivati isključivo razornim metodama. Samo se debljina sloja može nerazornim metodama.

Mogu se primjenjivati metalografske, odnosno keramografske metode.

Raširena je praksa slučajno odabiranje obradaka iz prevučene serije obradaka, a zatim rezanje i priprema presjeka, kao i ispitivanje svjetlosnim ili raster-elektronskim mikroskopom.

Za određivanje karakteristika sloja – čvrstoće prianjanja, otpornosti na trošenje i otpornosti na koroziju, postoji više normiranih i općeprihvaćenih metoda ispitivanja.

Čvrstoća prianjanja se u pravilu kontrolira prema DIN EN 852. Za vrednovanje otpornosti na trošenje provode se tribološka ispitivanja. Otpornost na koroziju se može procijeniti praćenjem odnošenja slojeva prevučenih obradaka u agresivnim medijima. [7]

Kod provođenja skupnih ispitivanja, koja se u pravilu ne provode na samome obratku već na prevučenim uzorcima, treba voditi računa o prenosivosti rezultata na konkretni slučaj.

3.4. Slojevi za zaštitu od korozije i trošenja

Najrašireniji među slojevima koji se nanose navarivanjem su slojevi na osnovi kobaltovih tvrdih legura (steliti) i niklovi tvrdih legura. Ovisno o vrsti i količini tvrdih faza (karbida, silicida, intermetalnih tvrdih spojeva) i sastav osnove, prevlake imaju različite otpornosti na trošenje i žilavosti. Glavni su legirni elementi Cr, W, Mo i V. Ovi su materijali i otporni na koroziju. Usklađivanjem metaloida (C, B, Si) s količinom legirnih elemenata može se utjecati na strukturu, a time i na svojstva (otpornosti na trošenje, čvrstoću u toplom stanju, otpornost na promjenu temperatura). Kako su materijali, zbog udjela bora, taljivi na niskim temperaturama, bez poteškoća se mogu zavarivati. Kod tvrdoće spoja veće od oko 55 HRC ovi materijali pri nanošenju na čelične dijelove naginju stvaranju toplih napuklina kod navarivanja, a isto tako kod visokih vlačnih zaostalih naprezanja naginju stvaranju napuklina pri naknadnoj obradi brušenjem.

Za obradu ovih materijala prikladni su gotovo svi postupci navarivanja, ukoliko su dodatni materijali u prikladnom obliku (elektroda, šipka, žica, prah). Međutim, dobra se kvaliteta postiže isključivo kod postupaka u zaštiti plina. [7]

3.4.1. Pretpostavke, zahtjevi i rubni uvjeti

3.4.1.1. Konstrukcijske pretpostavke

Površine koje se prevlače, odnosno kutovi i rubovi moraju biti dostupni za pristup plamenika za nanošenje navarivanjem. Unutarnje se prevlake uz posebnu konstrukciju plamenika mogu nanositi i na duljim dijelovima. Kod cjevastih obradaka treba voditi računa o debljini prevlake.

Zbog tečenja dodatnog materijala kod nanošenja, u pravilu nanošenje navarivanjem treba obaviti u vodoravnom položaju. Uz primjenu posebnih pomagala (ugrađenih utora) ili osiguranja rastaljenih područja, kutovi i rubovi mogu se prevlačiti prema željenoj konturi. Ukoliko prevlake treba naknadno obraditi zbog geometrije „gusjenice“ zavarivanja, treba voditi računa o nadmjeri dijela. [7]

3.4.1.2. *Troškovi*

Glavni čimbenik troškova je dodatni materijal, čija cijena ovisno o sastavu može iznositi do 70 €/kg. Troškovi nanošenja navarivanjem ovise o primjenjenom postupku. Troškovi ručnih postupaka (elektroda, plamen) su najniži, ali daju i lošu kvalitetu površine i loše miješanje s osnovnim materijalom te veliko rasipanje svojstava. Suvremeni postupci prevlačenja (TIG, plazma) su skupi, ali kod jednoslojnih prevlaka jamče izvrsna svojstva. [7]

3.4.1.3. *Materijali*

3.4.1.3.1. *Prikladni osnovni materijali*

U načelu, svi se čelici mogu prevlačiti. Visokolegirani čelici naginju otvrdavanju u zoni utjecaja topline. Time se potiče stvaranje napuklina u prevlaci, odnosno potiče se pucanje čitavog dijela. Dodatno popuštanje nakon prevlačenja može smanjiti opasnost od pucanja.

Kako je otpornost na koroziju materijala prevlake često bitna za određeni slučaj primjene, pretežno se upotrebljavaju korozijski otporni osnovni materijali. Posebice su se dobrima pokazali Cr-Ni čelici koji tek prevlačenjem dobivaju izvrsnu otpornost na trošenje. Pritom treba pripaziti da materijali budu stabilizirani (Ti, Mo) radi izbjegavanja eventualnih pogoršanja otpornosti na koroziju u zoni utjecaja topline. Također je moguće prevlačenje neželjenih materijala. [7]

3.4.1.3.2. *Poželjno toplinski obrađeno stanje prije obrade*

Ne postoje specijalni zahtjevi na prethodno toplinski obrađeno stanje. Ako su dijelovi dokraja toplinski obrađeni (zakaljeni i popušteni), treba imati na umu da se ispod prevlake nalazi zona utjecaja topline, čija izraženost ovisi o postupku navarivanja (efekti otvrdnuća, mekog žarenja i popuštanja), a može negativno utjecati na karakteristike cijelog obratka.

Kod reperaturnih navarivanja je uobičajeno da se visokolegirani čelici prevlače u potrošenim zonama. Predgrijavanjem i naknadnim ugrijavanjem značajno se ograničava stvaranje napuklina. [7]

3.4.1.3.3. *Poželjno stanje površine prije obrade*

Površine koje se prevlače moraju biti metalno sjajne i odmašćene. Površinske prevlake i korozivni sloj treba ukloniti i na rubovima navarene zone (stvaranje pora). [7]

3.4.1.3.4. *Dodatni materijali*

Postoji čitava paleta stelita, koji su označeni brojevima prema američkim normama. Stelit 1 je tipični karbidni materijal (oko 13 %W, oko 33 %Cr, oko 2,5 %C), kod kojega tvrdoća nakon navarivanja iznosi do 60 HRC, ovisno o količini unesene topline. Dolegiranjem daljnjih elemenata (npr. nikla) razvijeni su materijali na osnovi kobalta za najrazličitije zahtjeve, sve do primjene za rad u toplom stanju ili pri promjenama temperature. Udio tvrdih faza je različit, u pogledu količine i sastava (karbidi i/ili intermetalni spojevi). Najvišu otpornost na trošenje imaju legure s visokim udjelom molibdena (oko 30 %).

Paleta materijala na osnovi nikla nije toliko raznolika. Oni se primjenjuju za slične namjene (viša otpornost na koroziju od stelita). Tipični materijali su legure Ni-Cr-B-Si s tvrdoćama sloja do maks. 62 HRC.

Toplinska obrada, s izuzetkom segregacija i dekompozicijskih faza na temperaturama u blizini tališta, nema utjecaja na ove materijale. [7]

3.4.1.4. *Ostali preduvjeti*

Kako se udjelom bora snižava talište dodatnih materijala, mogu se bez opasnosti od rastaljenja prevlačiti i dijelovi malog volumena. Mikrovarijante, koje su razvijene posebice za plazmatske postupke, omogućuju prevlačenje najmanjih dijelova, primjerice u medicinskoj tehnici. [7]

3.4.2. *Postupci prevlačenja*

3.4.2.1. *Pregled varijanti*

Stelit i legure nikla koriste se ponajprije u obliku praha. U skladu s tim treba odabrati prikladne postupke nanošenja navarivanjem. Plazmatski postupak se pritom najviše raširio.

Neke varijante dodatnog materijala mogu se proizvesti u obliku šipke ili žice. Također postoje u obliku elektrode, koja se obrađuje plamenom ili TIG postupkom. Međutim, materijal za zavarivanje treba zaštititi od pristupa kisika, jer inače dolazi do stvaranja pora.

Osim potpuno mehaniziranih, odnosno automatiziranih postupaka, koji se upotrebljavaju kod proizvodnje novih dijelova, za potrebe reparature i radove na terenu primjenjuje se ručni postupak, pri kojemu kvaliteta jako ovisi o sposobnostima zavarivača. [7]

3.4.2.2. *Moguće/tehnički opravdane debljine slojeva*

Uobičajena područja debljine slojeva su između 1 i 4 mm. Kod posebnih su postupaka moguće i debljine slojeva od 0,5 mm. Time se postiže dobro održanje oblika i obrada odvajanjem čestica površine sloja nije potrebna.

Debljine slojeva koje se primjenjuju moraju biti u skladu s oblikom trošenja i eventualnim zahtjevima na korozijsku postojanost. [7]

3.4.3. *Svojstva obratka*

U prevučenim zonama dijelovi su otporni na trošenje i na koroziju. Nema opasnosti loma u uvjetima povišenih zahtjeva na čvrstoću i na dinamičku izdržljivost. Napukline u sloju imaju negativno djelovanje samo kod prevučenih kutova i rubova (opasnost od loma). [7]

3.4.3.1. *Rizik promjene mjera i oblika*

Primjenom dodatnih materijala sniženog tališta (kod legiranja borom) rizik promjene oblika je manji nego kod ostalih materijala. Kako primijenjeni dodatni materijali u pravilu imaju različiti koeficijent toplinskog rastezanja od osnovnog materijala, radi smanjenja promjene oblika i izbjegavanja nastajanja napuklina treba provesti predgrijavanje i/ili lagano hlađenje.

Rastom odnosa između prevučene površine i ukupne površine dijela raste rizik promjene oblika. Prvenstveno treba primjenjivati postupke navarivanja s visokom gustoćom energije, kod kojih je unos topline u dio razmjerno malen (npr. plazmatski postupak). [7]

3.4.3.2. *Mogućnosti naknadne obrade i toplinske obrade*

Naknadna toplinska obrada nije potrebna, a zaostala naprezanja u novootvrdnutoj zoni ispod prevlake, koja mogu potaknuti nastajanje napuklina u prevlaci i dovesti do loma čitavog dijela, mogu se smanjiti popuštanjem. [7]

3.4.3.3. *Ravnomjernost debljine sloja, održanje konture*

Mehaniziranim, odnosno automatiziranim, postupkom navarivanja može se postići održanje konture koje je razmjerno dobro za postupak koji radi s rastaljenom fazom. Debljina sloja je kod većih nanošenja konstantna, a jako ugrijavanje dijela se izbjegava s odgovarajućim elementima za hlađenje, odnosno odabirom prikladnog postupka navarivanja s intenzivnim unosom topline. Kod navarivanja velikih područja ručnim postupcima debljine slojeva nisu konstantne, tako da je često potrebna naknadna obrada sloja odvajanjem čestica.

3.4.3.4. *Otpornost na trošenje*

Otpornost na trošenje slojeva je u pravilu viša nego kod zakaljenih čelika. Posebice kod dodatnih mehaničkih opterećenja (tlak), ovi materijali imaju dobra svojstva zbog dobrih mogućnosti očvršnuća. [7]

3.4.3.5. *Ostala svojstva: čvrstoća, dinamička izdržljivost, tvrdoća, otpornost na koroziju*

Osim visoke otpornosti na trošenje, prevlake su otporne na koroziju. Najviše zahtjeve posebice ispunjavaju materijali na osnovi nikla. Međutim, postoje materijali koji su posebice otporni na uvjete rada u toplom stanju i na promjenu temperatura. Kod velikih tvrdoća sloja postoje visoka zaostala naprezanja, odnosno napukline koje postoje u sloju negativno utječu na dinamičku izdržljivost. [7]

4. LABARATORIJSKO ISPITIVANJE MATERIJALA

4.1. Povijesni pregled razvoja mikroskopije

4.1.1. *Razvoj svjetlosnih (optičkih) mikroskopa*

Mikroskopi su instrumenti uz pomoć kojih možemo vidjeti povećane slike malih predmeta. Vrlo je teško reći tko je izumio prvi mikroskop, no prvi zapisi o mikroskopu sežu u XVII. stoljeće i vežu se uz imena Roberta Hookea (1635.-1703.) i Anton van Leeuwenhoek (1630.-1723.). Van Leeuwenhoek se koristio mikroskopom s jednom moćnom konveksnom lećom i podesivim držačem za objekt koji se promatrao. S tim vrlo jednostavnim mikroskopom Van Leeuwenhoek je mogao povećati objekte do 500 puta. Takvim mikroskopom otkrio je eritrocite, leukocite, spermatozoide, bakterije i sl. Daljnji razvoj tog mikroskopa išao je u smjeru dodavanja leće koja bi povećala sliku prve leće. Izumiteljem prvog složenog mikroskopa (dvije leće) razvijenom u ovom pravcu smatra se R. Hooke. U današnje vrijeme mikroskopima se obično nazivaju složeni optički instrumenti s dva sustava leća (objektivom i okularom) koji na svakom kraju metalne cijevi (tubusa) imaju po jedan sustav leća. Na donjem kraju, iznad promatranog predmeta nalazi se objektiv, a na gornjem kraju okular. Objektiv je u modernim mikroskopima sastavljen od više leća male žarišne duljine koja djeluje kao konveksna leća. Svi svjetlosni mikroskopi rade na jednakom principu. Za stvaranje povećane slike predmeta koriste snop svjetlosti. Snop svjetlosti osvjetljava objekt koji promatramo te zatim prolazi kroz optički sustav mikroskopa koji omogućuje stvaranje njegove povećane slike. Moderni svjetlosni mikroskopi mogu postići povećanje do 3.000x te omogućavaju oku da razluči objekte koji su međusobno udaljeni i do 0,0002 mm. U nastojanju da se postigne što bolje razlučivanje i na taj način omogući promatranje još sitnijih struktura, utvrđeno je da moć razlučivanja mikroskopa nije ograničena samo brojem i kvalitetom leća, već također i valnom duljinom svjetlosti koja se koristi za osvjetljavanje promatranog objekta. [8]

4.1.2. Elektronski mikroskopi

Dvadesetih godina XX. stoljeća otkriveno je da se elektroni ubrzani u vakuumu ponašaju poput zraka svjetlosti, odnosno da imaju svojstva vala. Oni se kreću pravocrtno i njihova je duljina vala oko 100.000 puta manja od duljine vala svjetlosti. Elektronski mikroskopi umjesto snopa svjetlosti koriste snop elektrona - mala duljina vala elektrona omogućava im da postignu mnogo bolju moć razlučivanja. Godine 1924. H. Bosch je pokazao da električno i magnetsko polje djeluju na elektrone na isti način kao što staklene leće djeluju na svjetlost. Ove karakteristike snopa elektrona omogućile su da dr. Ernst Ruska s Berlinskog sveučilišta 1931. godine konstruira prvi elektronski mikroskop (tzv. transmisijski elektronski mikroskop). Dr. Ruska je za svoj rad na ovom području dobio Nobelovu nagradu za fiziku tek 1986. godine. Od konstrukcije prvog transmisijskog elektronskog mikroskopa koji je imao mogućnost povećanja od samo 17 puta, elektronska optika se brzo usavršavala i mogućnosti mikroskopa postajale su sve veće. Današnji elektronski mikroskopi postižu moć razlučivanja od 0,1 nm (nm - nanometar; $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) i povećanje od čak 1.000.000 puta. Razlikujemo dva osnovna tipa elektronskih mikroskopa - transmisijski elektronski mikroskop (TEM) i pretražni elektronski mikroskop (engl. *scanning electron microscope* - SEM). [8]

4.1.2.1. Transmisijski elektronski mikroskop

Transmisijski elektronski mikroskop je uređaj u kojem, za razliku od svjetlosnog, umjesto svjetlosti na objekt koji promatramo pada snop elektrona. Put zraka elektrona i raspored njegovih leća u osnovi je sličan onome kod svjetlosnog mikroskopa. Međutim, umjesto izvora svjetlosti u elektronskom mikroskopu postoji izvor elektrona, a umjesto staklenih leća za sabiranje ili rasipanje zraka elektrona koriste se tzv. elektronske leće. Elektronska leća može djelovati na snop elektrona uz pomoć električnog polja pa se takva leća naziva elektrostatska leća. Druga vrsta elektronskih leća temelji se na principima magnetskog polja te je u tom slučaju zovemo magnetskom lećom. Kod elektrostatskih leća električno polje stvara nabijeni prstenasti kondenzator, dok se kod magnetskih leća magnetsko polje stvara oko zavojnice kojom teče struja. Kao izvor elektrona u elektronskom mikroskopu služi tzv. elektronski top. Elektronski top građen je od skupa elektroda (katoda i anoda) koje stvaraju uzak snop elektrona podjednake brzine. Razlika potencijala između katode i anode vrlo je velika i obično iznosi između 20.000 i 100.000 volti. Elektroni se izbijaju iz katode udarcima pozitivnih iona ili žarenjem (pri tome se obično koristi užarena volframova nit). Pozitivno nabijena elektroda, anoda, privlači elektrone i propušta ih kroz središnji otvor. [8]

Elektronske leće koje imaju ulogu kondenzora sabiru snop elektrona na predmetu koji promatramo. Sljedeća elektronska leća ima ulogu objektiva i stvara prvu povećanu sliku predmeta. Ostale leće služe samo da povećaju sliku koju daju leće objektiva i da ju projiciraju na ekran. Zbog toga se nazivaju projekcione leće. Svi dijelovi mikroskopa kroz koje prolazi snop elektrona nalaze se u vrlo visokom vakuumu, jer bi čestice zraka mogle zaustaviti ili usporiti kretanje elektrona. Ljudsko oko nije osjetljivo na elektrone kao što je na svjetlost. Zbog toga se konačna slika predmeta projicira na zaslon koji je prevučen tzv. fluorescentnim kemikalijama kao što su sulfidi cinka ili kadmija. Takve tvari emitiraju svjetlost proporcionalno broju elektrona koji padne na njih.

Pri izlaganju uzorka snop elektrona nastaju dvije osnovne pojave koje su važne za nastanak slike: elektroni prolaze kroz uzorak (zbog toga uzorak mora biti vrlo tanak) ili se na njemu raspršuju u različitim smjerovima. Dijelovi uzorka koji su deblji ili veće gustoće općenito će raspršiti više elektrona nego tanji uzorci ili uzorci manje gustoće. Ova pojava raspršenja snopa elektrona na uzorku omogućava stvaranje kontrasta na elektronsko-mikroskopskoj slici. [8]

4.1.2.2. Skenirajući elektronski mikroskop (SEM)

Skenirajući elektronski mikroskopi (SEM) počeli su se pojavljivati i komercijalnoj upotrebi sredinom 60-ih godina XX. stoljeća. Zbog svojih prednosti ispred ostalih mikroskopa, vrlo brzo su postali nezamjenjiv alat u širokom opsegu znanstvenih i tehnoloških operacija. Iako su proizvođači SEM-a nastavili poboljšavati tehnologiju i napravili značajne pomake u rezultatima i korištenju, u osnovi SEM je ostao nepromijenjen gotovo 20 godina. Osnove rada skenirajućeg elektronskog mikroskopa sastoje se od skeniranja površine ispitivanog uzorka vrlo precizno fokusiranim snopom elektrona. Snop elektrona pobuđuje (izbijaju) elektrone u sastavu atoma uzorka. Energija elektrona iz snopa u izravnoj je proporciji s interaktivno pobuđenim elektronima iz uzorka. Energije proizašlih elektrona iz uzorka skupljaju se i mjere specijalnim detektorima i uz pomoć mikroprocesora stvara se pseudotrodimenzijska slika i valnih duljina elektrona jedinstven za element koji se nalazi uzorku. SEM ima izrazitu prednost nad ostalim mikroskopima u području nekoliko osnovnih mjerenja i metoda. Jedna od najuvjerljivijih definitivno je rezolucija – sposobnost da se "vide" veoma mali objekti. Zatim, dubina polja – sposobnost da objekti različite "visine" na uzorkovnoj površini ostanu u fokusu, te mikroanaliza – sposobnost da se analizira sastav uzorka. [8]

4.1.2.3. *Environmental Scanning Electron Microscope (ESEM)*

Sredinom osamdesetih došlo je do razvoja Atmosferskog (Environmental) SEM-a, odnosno ESEM-a. Možda je bolje ime promjenjivi atmosferski SEM, zbog toga što njegova glavna prednost leži u mogućnosti promjene atmosferskih parametara, npr. tlaka, temperature i smjese plinova u okolini uzorka. ESEM je preuzeo sve prednosti konvencionalnog SEM-a, ali je odstranio potrebu za visokim vakuumom u okolini uzorka. Vlažni, masni, prljavi, električki nevodljivi uzorci mogu biti ispitani u prirodnom stanju bez modifikacije i pripreme. ESEM pruža visoku rezoluciju slike upotrebom sekundarnih elektrona u okruženju ispunjenom česticama plina različitog sastava, pri tlaku od 50 Torra i temperaturi većoj od 1500°C. ESEM je otvorio ispitivanja skenirajućim elektronskim mikroskopom za mnoge aplikacije za koje do sada to nije bilo moguće. Jednako važno, eliminiralo se vrijeme potrebno za pripremu uzoraka za aplikacije gdje se ispitivanje moglo izvršiti. [8]

4.1.2.4. *Osnovne razlike između SEM-a i ESEM-a*

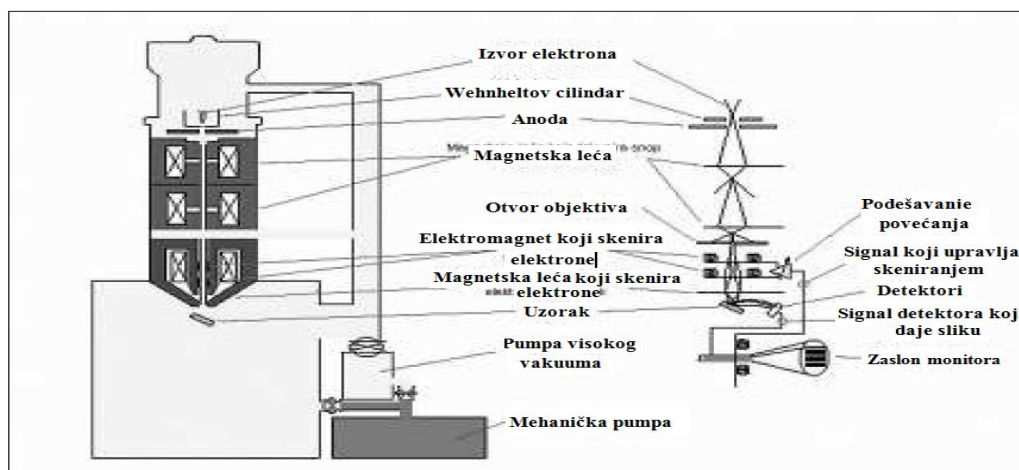
Svi SEM uređaji zahtijevaju uvjete visokog vakuuma u elektronskom topu, gdje se visokim naponom stvara i ubrzava elektronski snop. Visoki vakuum je također poželjan kroz cijelu kolonu, gdje molekule plina mogu "odbiti" elektrone i na taj način degradirati snop. U ESEM uređaju, višestruki tlačni ventili (Pressure Limiting Apertures – PLA) odvajaju komoru s uzorkom od kolone. Kolona ostaje u području visokog vakuuma dok komora može ostati pod tlakom od 50 bara. Balasiranjem toka plina u i izvan komore s uzorkom, određuje se tlak u komori. Plin teče van iz komore u kolonu kroz skup tlačnih ventila, brzinom koja je određena razlikom u tlakovima. Plin ulazi u komoru s uzorkom iz odabranog izvora kroz automatski mjerni ventil koji je kontroliran od operatera. Promjenom količine pritjecanja plina, mijenja se nivo vakuuma unutar komore s uzorkom. Plin iz vanjske atmosfere dodan u komoru s uzorkom može biti inertan ili može biti sastavni dio jednog od elemenata u eksperimentalnom postupku. Izbor plinova koji se dodaju ograničen je prvenstveno praktičnim razlozima kao što su toksičnost, zapaljivost i kemijska reaktivnost s komponentama komore i vakuum sustava. [8]

4.2. Skenirajući elektronski mikroskop (SEM)

4.2.1. Sastavni dijelovi SEM-a

Svi SEM uređaji sastoje se od elektronske kolone koja stvara snop elektrona: komore za uzorke, gdje snop elektrona "pada" na uzorak; detektore koji promatraju varijabilnost signala koji dolaze od interakcije uzorka i snopa; sustava za gledanje koji pretvara signale u vidljivu sliku. Komora elektronskog topa u kojoj se stvara snop elektrona nalazi se na vrhu kolone. U njoj elektrostatsko polje usmjerava elektrone koji se emitiraju iz vrlo malog dijela površine elektrode, kroz mali otvor na Wehnelt-ovom cilindru. Nakon toga elektronski top ubrzava elektrone niz kolonu prema uzorku s energijama koje se kreću u rasponu od nekoliko stotina do nekoliko desetaka tisuća volti.

Ima nekoliko vrsta elektronskih topova – wolfram, LaB₆ (lantan heksaborid) i emisija kroz polje. Obje koriste različite materijale za elektrode i fizičke principe, ali zajedničko ime je stvaranje usmjerene zrake elektrona koja je stabilna, dovoljno snažna pri najmanjoj mogućoj površini. Elektroni se emitiraju iz elektronskog topa kao divergentna zraka. Skup magnetskih leća i otvora unutar kolone rekonvergiraju i fokusiraju snop u umanjenju sliku sjecišta zraka. Blizu samog dna kolone nalazi se set skenirajućih elektromagneta koji na specifičan način deflektiraju zraku prema zadnjoj leći, koja fokusira snop u što manju točku na površini uzorka. Snop elektrona izlazi iz kolone u komoru s uzorcima. U komori se nalazi ploča (stage) koja omogućuje manipulaciju s uzorkom, vrata, odnosno ladica, koja je ujedno i hermetički zabrtvljena, a služi za umetanje i uklanjanje uzorka, ulazni konektori za umetanje raznih detektora signala i ostalih dodatnih uređaja. Kako elektroni iz snopa prodiru na uzorak, tako predaju energiju, koja se emitira iz uzorka na nekoliko načina. Svako emitiranje znači i potencijalni signal za detektore, koji iz njih mogu kreirati odgovarajuću sliku. [8]



Slika 57. Shematski prikaz dijelova elektronskog skenirajućeg mikroskopa, [8]

4.2.2. Načelo stvaranja slike

Različito od svjetlosti u optičkom mikroskopu, elektroni u SEM uređaju nikad ne formiraju stvarnu sliku uzorka. Umjesto toga, SEM konstruira virtualnu sliku iz signala koji su emitirani iz uzorka. Uređaj radi na način da elektronskim snopom skenira liniju po liniju preko kvadratnog predloška na površini uzorka. Oblik predloška skeniranja definira površinu koja će biti prikazana na slici. U svakom trenutku procesa snop elektrona osvjetljava samo jednu točku na predlošku. Kako se snop elektrona pomiče od točke do točke, signali koji se stvaraju variraju snagom, reflektirajući na taj način različitosti u uzorku. Izlazni signal je stoga periodički tok podataka. Moderni uređaji imaju mogućnost digitalne obrade, odnosno pretvaranje analognih signala iz detektora u skup numeričkih vrijednosti, s kojima se naknadno može manipulirati na željeni način. Uobičajeno svi SEM uređaji koriste jednostavan prikaz slike temeljen na katodnoj cijevi (Cathode Ray Tube - CRT). CRT se sastoji od vakuumske cijevi koja na jednom kraju posjeduje fosforni premaz koji pobuđen elektronima emitira svjetlost, a na drugom kraju izvor elektrona i skup deflektirajućih elektromagneta.

Slično kao u SEM uređaju, formira se snop elektrona i ubrzava se prema fosforu. Skup elektromagneta skeniraju snop prema rasterskom predlošku, a fosforni premaz, pobuđen elektronima pretvara energiju elektrona u vidljivu svjetlost. Intenzitet svjetla ovisi o intenzitetu snopa elektrona u katodnoj cijevi. Usklađivanjem CRT skeniranja i SEM skeniranja te moduliranjem CRT elektronskog snopa sa signalom slike, sustav prikazuje točku na CRT, prikazujući sliku skenirane točke na površini uzorka. [8]

4.2.3. Elektronska optika

4.2.3.1. Leće

Magnetne leće u elektronskoj koloni djeluju na putanju elektrona jednako kao i staklene leće na svjetlosnu zraku. Divergirani stožac elektrona izlazi iz svake točke u sjecištu elektronskog topa, prolazi kroz polje leća i rekonvergira se u odgovarajućoj točki u ravnini slike leća. Elektroni iz svih točaka prolaze kroz otvor na Wehneltovom cilindru, zatim kroz skupinu leća, kako bi se formirala slika tog otvora na ravnini slike leće. Kako je svrha kolone da prikaže najmanju moguću sliku s površine uzorka, njene leće funkcioniraju na način umanjivanja slike. Zbog toga je ravnina slike uvijek bliža leći od samog izvora. Kako se stožac elektrona sužava prema točki koja prolazi iza točke ravnine slike, počinje se rasipavati u slijedeći stožac. U postavkama smanjivanja, kut divergencije stošca iza ravnine slike je veći od kuta divergencije izvornog stošca odgovarajuće točke u sjecištu zraka. [8]

4.2.3.2. Rezolucija

Rezolucija je mjera za najsitniji detalj koji mikroskop može "vidjeti". Određuje granicu iza koje mikroskop ne može razlikovati dvije veoma male susjedne točke jednu od druge. Rezolucija je određena linearnim jedinicama, uobičajeno Angstromima ili nanometrima. Bolja rezolucija se ustvari naziva višom rezolucijom, iako je specificirana manjim brojem. Na primjer 10Å je viša (bolja) rezolucija nego 20Å. [8]

4.2.3.3. Veličina točke

Veličina točke formirana od strane snopa na površini uzorka određuje osnovnu granicu rezolucije. SEM uređaj ne može razlučiti detalje manje od same veličine točke. Općenito, što manji vrh snopa, kratka radna udaljenost i visoko naponsko ubrzanje doprinose smanjenju veličine točke. Ostali čimbenici kao što su vrsta signala, prodiranje snopa i sastav uzorka također utječu na rezoluciju. [8]

4.2.3.4. Opseg interakcije

Signali koji daju sliku nisu isključivo generirani na površini uzorka. Snop elektrona prodire na određenu udaljenost u dubinu uzorka i može izazvati reakciju jednom ili više puta na cijelom putu. Područje unutar uzorka iz kojeg signali izmiču detekciji naziva se opseg interakcije. Vrsta signala, sastav uzorka i ubrzanje elektrona utječu indirektno na rezoluciju kroz direktan utjecaj na veličinu i oblik opsega interakcije. Slika 2 shematski prikazuje vrste signala koji nastaju i njihov specifičan opseg interakcije. U većini slučajeva opseg interakcije je znatno veći od same veličine točke i prema tome postavlja stvarnu granicu rezolucije. [8]

4.2.3.5. Ubrzanje elektrona naponom

Ubrzanje elektrona naponom određuje količinu energije koju nose primarni elektroni u snopu i na nekoliko načina određuje veličinu i oblik opsega interakcije. Elektroni s višom energijom mogu prodrijeti dublje u uzorak. Na taj način oni mogu proizvesti signale s većim stupnjem energije koji mogu izmaknuti detekciji. Energija primarnih elektrona također je čimbenik u određivanju vjerojatnosti pojavljivanja neke određene interakcije. U svim ovim odnosima, viša energija pridonosi smanjenju rezolucije slike povećavanjem opsega interakcije. Nasuprot tome, viša energija elektrona može poboljšati rezoluciju smanjenjem aberacije leća i elektronskoj koloni, rezultirajući na kraju smanjivanjem veličine točke, ovisno o utjecaju na određeni uzorak, radne uvjete i vrstu signala. [8]

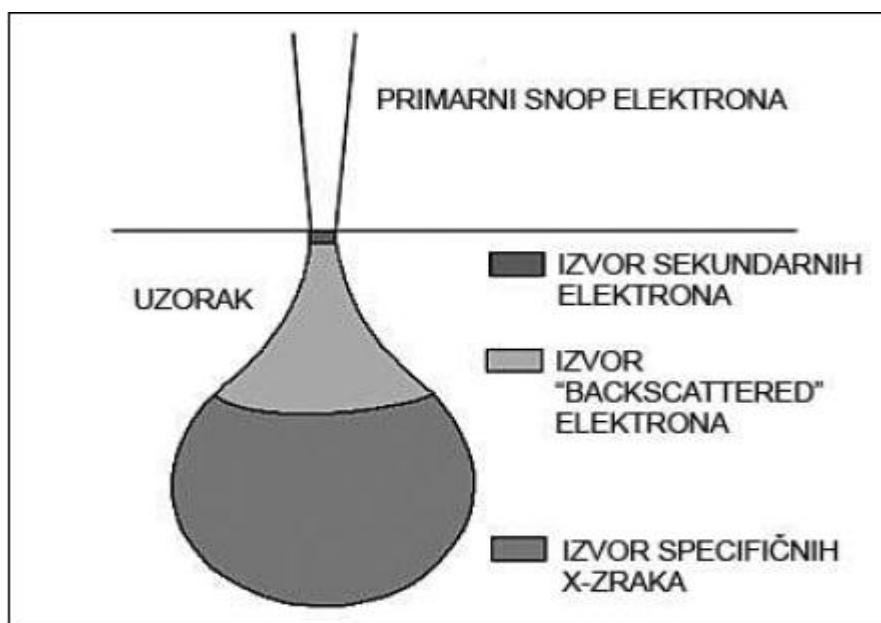
4.2.4. Vrste signala

4.2.4.1. Sekundarni elektroni

Sekundarni elektroni (SE) jednostavni su elektroni atoma koji su izbačeni uslijed interakcije s primarnim elektronima iz snopa. Općenito imaju vrlo malu energiju (po definiciji manju od 50 eV). Zbog te njihove male energije mogu iskočiti samo iz vrlo plitkog dijela površine uzorka. Kao rezultat daju najbolju rezoluciju slike. Kontrast u slici sekundarnih elektrona dolazi prvenstveno zbog samog reljefa površine uzorka. Opseg interakcije se nalazi puno bliže površini uzorka i zbog toga puno više elektrona mogu biti detektirani, kako oni iz točaka na vrhovima reljefa, tako i oni na dnu doline reljefa. Vrhovi su sjajni, a doline su tamne. Iz tog razloga dobivena slika izgleda kao ona koja bi se dobila vizualno. [8]

4.2.5. „Backscattered“ elektroni

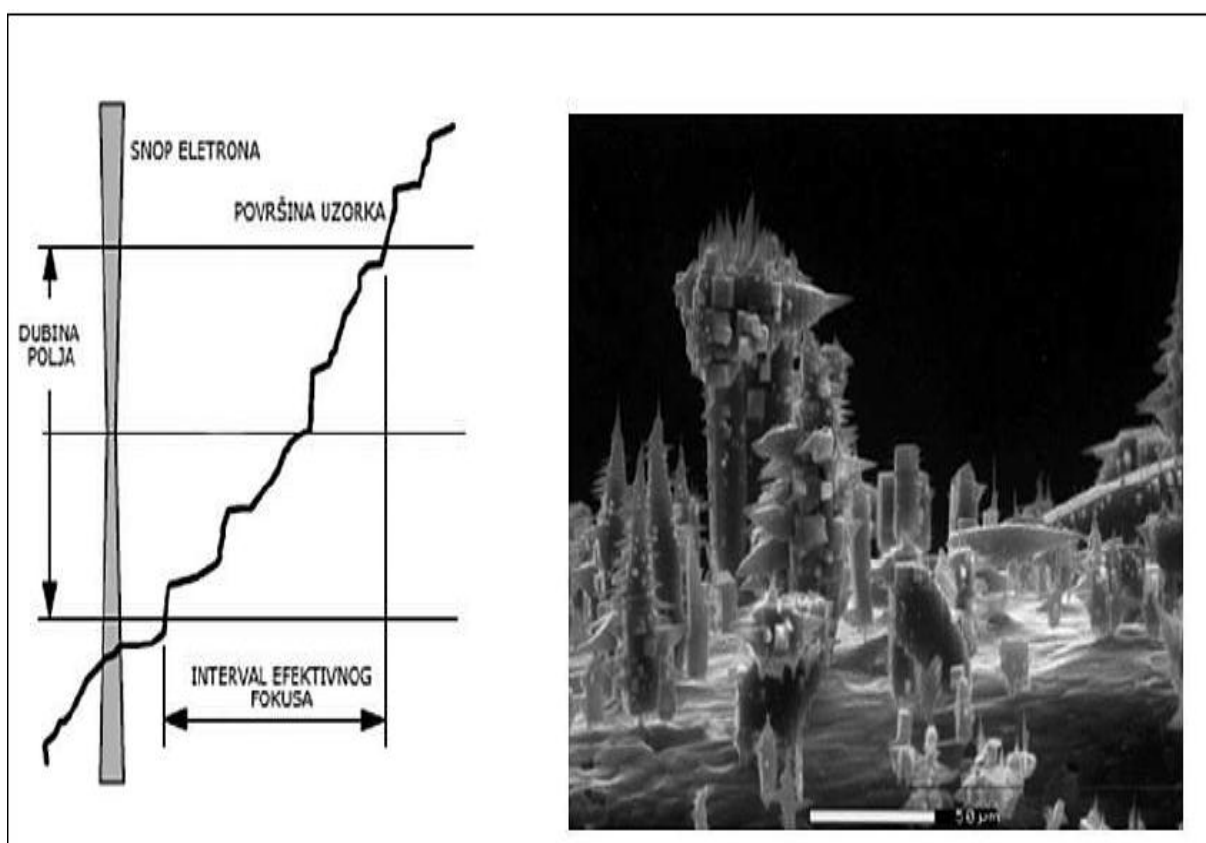
Backscattered elektroni (BSE) su primarni elektroni iz snopa koji su se odbili nazad od površine uzorka uslijed elastičnih međudjelovanja s jezgrom atoma iz uzorka. Imaju visoku energiju, koja (po definiciji) seže od 50 eV pa sve do napona koji imaju ubrzani elektroni iz snopa. Njihova viša energija rezultira većim opsegom interakcije i degradacijom rezolucije slike dobivene backscattered elektronima. Kontrast u slikama dobivenim backscattered elektronima dolazi prvenstveno iz razlika, od točke do točke, u prosječnom atomskom broju uzorka. Visoki atomski broj jezgre "odbija" više elektrona i stvara svjetlije površine na slici. Slike dobivene backscattered elektronima nisu jednostavne za interpretirati, ali mogu dati važne informacije o sastavu uzorka. [8]



Slika 58. Izvori signala iz uzorka, [8]

4.2.6. Dubina polja

U usporedbi sa svjetlosnim mikroskopima, SEM uređaji nude veliko poboljšanje u dubini polja. Dubina polja karakterizira daljinu, u jednu i drugu stranu, od ravnine točke fokusa izvan kojeg slika postaje lošija. S većom dubinom polja mikroskop može kvalitetnije prikazati trodimenzionalne objekte. Usprkos tome što su SEM uređaji najbolji po svojoj rezoluciji, kvaliteta i sveobuhvatnost slike velikim djelom dolazi iz njegove velike dubine polja. Kod svjetlosnog mikroskopa, kut divergencije svjetla koje ulazi u leću objektiva sa svake točke uzorka određuje dubinu polja. Za veća povećanja, kut je veći, a dubina polja plića. [8]



Slika 59. Efekt dubine polja skenirajućeg elektronskog mikroskopa, [8]

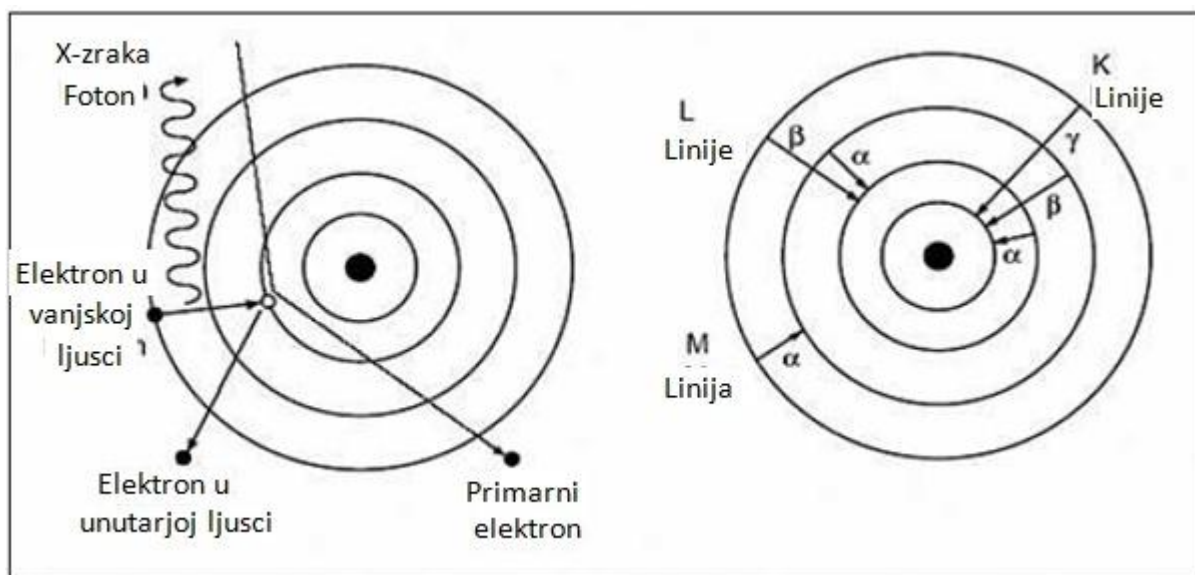
SEM uređaj uvelike razdvaja povećanje od dubine polja. Kut divergencije primarnog elektronskog snopa uvjetuje promjenu veličine točke s razmakom iznad i ispod ravnine najboljeg fokusa. Iako su kut divergencije i veličina točke funkcija radne daljine (udaljenost od zadnje leće do površine uzorka), u svim slučajevima kutovi su mnogo manji, a dubina polja mnogo veća, nego kod optičkih mikroskopa. [8]

4.2.7. Mikroanaliza

4.2.7.1. Specifične X-zrake (rendgenske zrake)

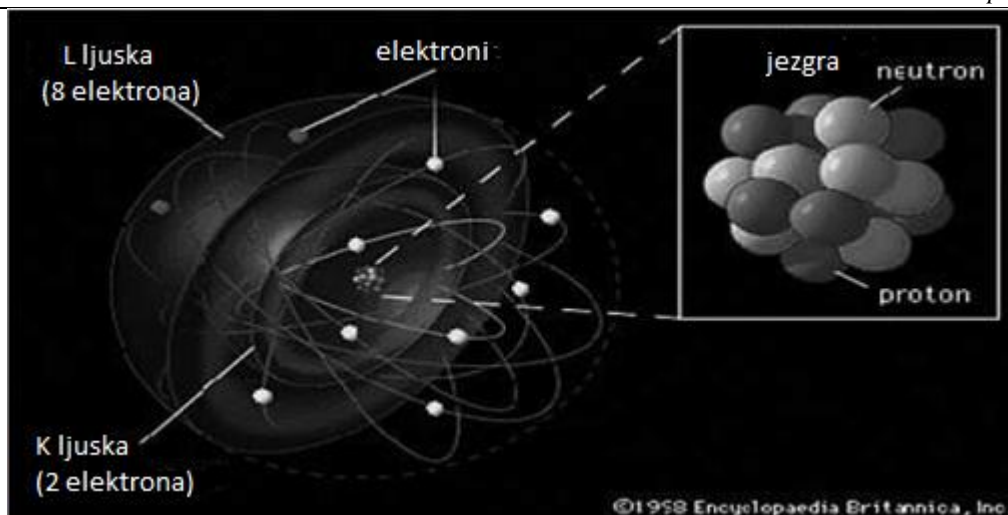
X-zrake nastaju kad ubrzani elektron, uglavnom iz snopa elektrona, "izbije" elektron iz unutarnje ljuske istog atoma. Elektron iz vanjske ljuske, s višom energijom, tada popunjava upražnjeno mjesto i otpušta "višak" energije u obliku fotona X-zrake. Zbog toga što se energija elektrona razlikuje od ljuske do ljuske unutar atoma i specifična je za svaki određeni element, energija emitiranog fotona X-zrake karakteristična je za pobuđeni atom. Spektrometar X-zraka prikuplja te karakteristične X-zrake, broji ih i sortira, uobičajeno na temelju energije (Energy Dispersive Spectrometry – EDS). Dobiveni spektar iscrtava broj X-zraka, na okomitoj osi, nasuprot energiji, na vodoravnoj osi. Vrhovi na spektru odgovaraju elementima prisutnim u uzorcima. Visina vrha energije na spektru označava koji je element u pitanju. Broj signala u određenom vrhu na spektru označava udio elementa u analiziranom dijelu uzorka. [8]

4.2.7.2. Linije X-zraka



Slika 60. Postupak nastajanja karakteristične X-zrake, [8]

Većina elemenata imaju višestruki broj energetske ljuske i mogu emitirati X-zrake nekoliko različitih energetske nivoa. Različite "linije" emisije su imenovane kao i same ljuske u kojima se nalazi upražnjeno mjesto – K, L, M, itd. Grčko slovo u indeksu označava ljusku elektrona koji popunjava upražnjeno mjesto. Nomenklatura i struktura vrha u spektru mogu postati prilično komplicirani, posebice za atome s višim atomskim brojem koji imaju višestruke energetske nivo ljusaka i podljusaka. [8]



Slika 61. Jezgra atoma i putanje elektrona unutar ljuske atoma, [8]

4.2.7.3. Mapiranje X-zraka

Zbog mnogo razloga, signal X-zraka daje lošiju sliku nego signali od elektrona. Jedan od razloga je udaljenost koju X-zrake moraju proći kroz uzorak, stvarajući pri tome veliki opseg interakcije i vrlo malu prostornu rezoluciju. Slike dobivene X-zrakama općenito se prikazuju kao mape, a ne kao slike. Postavkom spektrometra da registrira i prikazuje "točke" na zaslonu, kad detektira X-zraku određene energije stvara se "mapa točaka", prikazujući prostorni razmještaj odgovarajućeg elementa. Uz dovoljno vremena za detekciju i sposobnost digitalne obrade slike trenutne generacije EDX sustava, može se dobiti mapa nivoa sive boje koja prikazuje relativni intenzitet X-zraka na svakoj točki. Međutim, ni ovakva slika nije kvalitetom ni blizu slike dobivene elektronima. [8]

4.2.7.4. Analiza X-zraka

Zbog svoje male prostorne rezolucije, signali X-zraka su češće korišteni u kvalitativnoj elementarnoj analizi nego u kreiranju slike. Kvalitativna analiza teži tome da se odredi prisutnost određenih elemenata u uzorku, temeljeno na njihovim karakterističnim vrhovima unutar dobivenog spektra. Kvantitativna analiza odvaja relativnu abundanciju elemenata u uzorku kroz postupak uspoređivanja intenziteta vrhova međusobno ili sa standardima. Mnoge interakcije koje se mogu pojaviti između karakterističnih X-zraka i atoma uzorka čine kvantitativnu analizu vrlo kompleksnom. Iako konvencionalni SEM uređaji imaju superiornu rezoluciju, dubinu polja i mikro analitičke sposobnosti, također imaju određena ograničenja. Uglavnom sva ta ograničenja temelje se na potrebi održavanja visokog vakuuma unutar komore s uzorcima. [8]

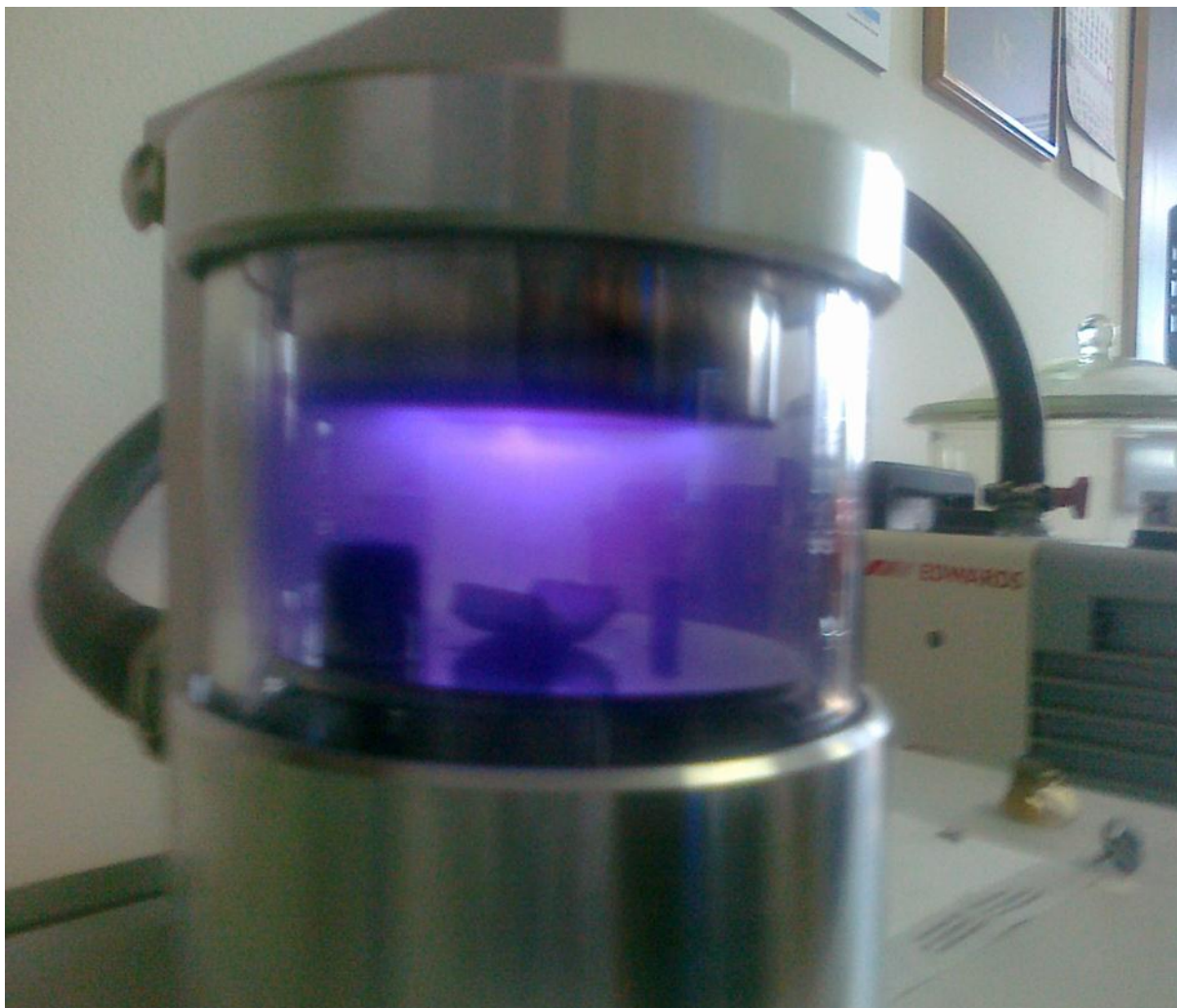
5. EKSPERIMENTALNI DIO

Zadatak eksperimentalnog dijela rada je bilo je uzeti korišteni dio plinovoda i provesti ispitivanje materijala i mikroskopski analizirati tragove trošenja.

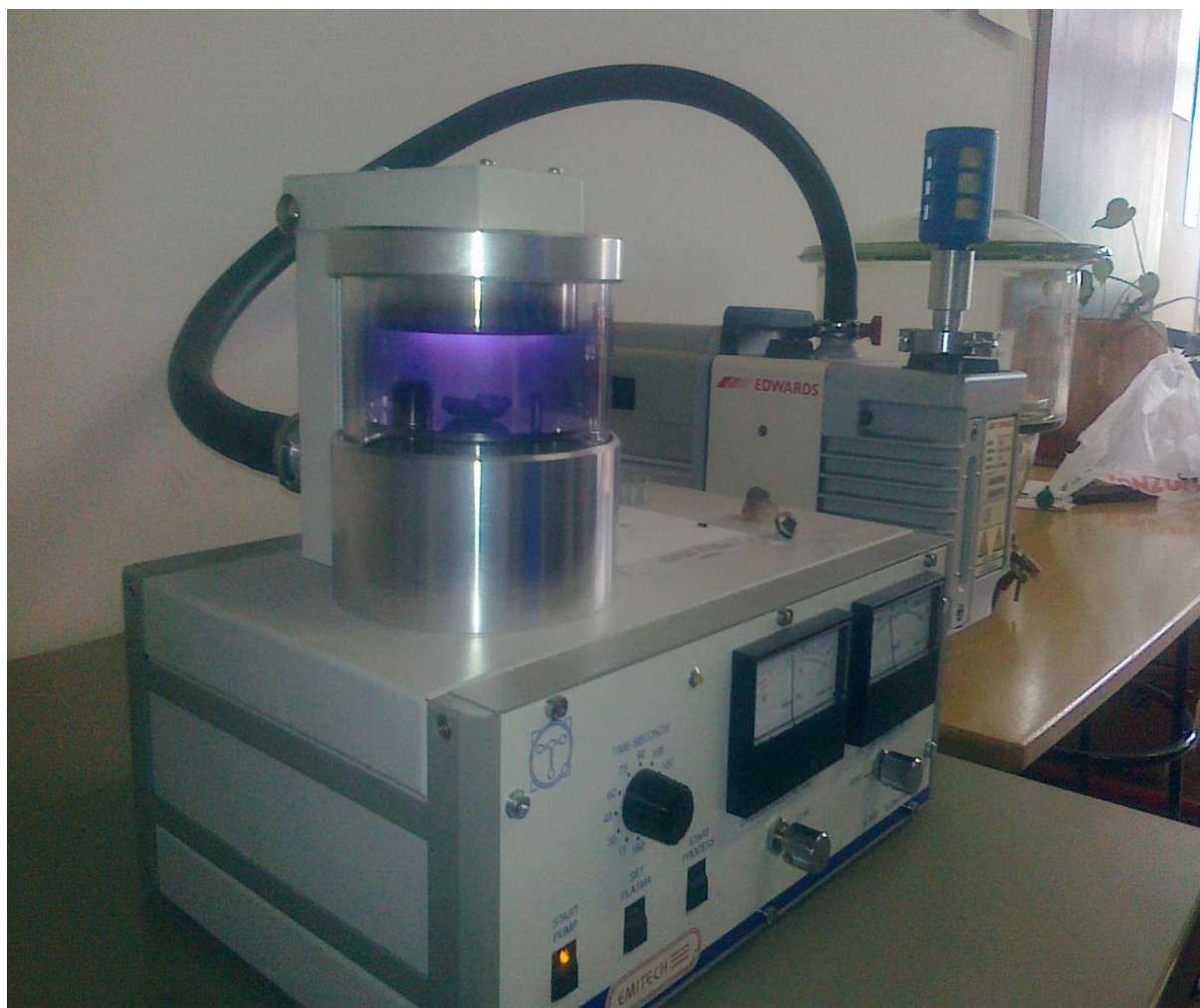
Uzorak 1 za ispitivanje je korištena čelična cijev nepoznatoga sastava, a uzorak 2 je cijev od polimera.

5.1. Kemijska analiza erodirane površine cjevovoda

Prije mikroskopske analize uzorci se moraju pripremiti da bi uopće stali u mikroskop. Moraju se izrezati na otprilike dimenziju 2x2 cm i mora im se očistiti strugotina. Za čeličnu cijev to je sav postupak, ali za polimernu nije. Polimerni uzorak se mora dodatno napariti sa dodacima zlata i paladija u posebnom stroju zato jer kada svjetlost i elektroni sa mikroskopa padnu na površinu polimera, javlja se odsjaj i jednostavno se ne vidi površina.



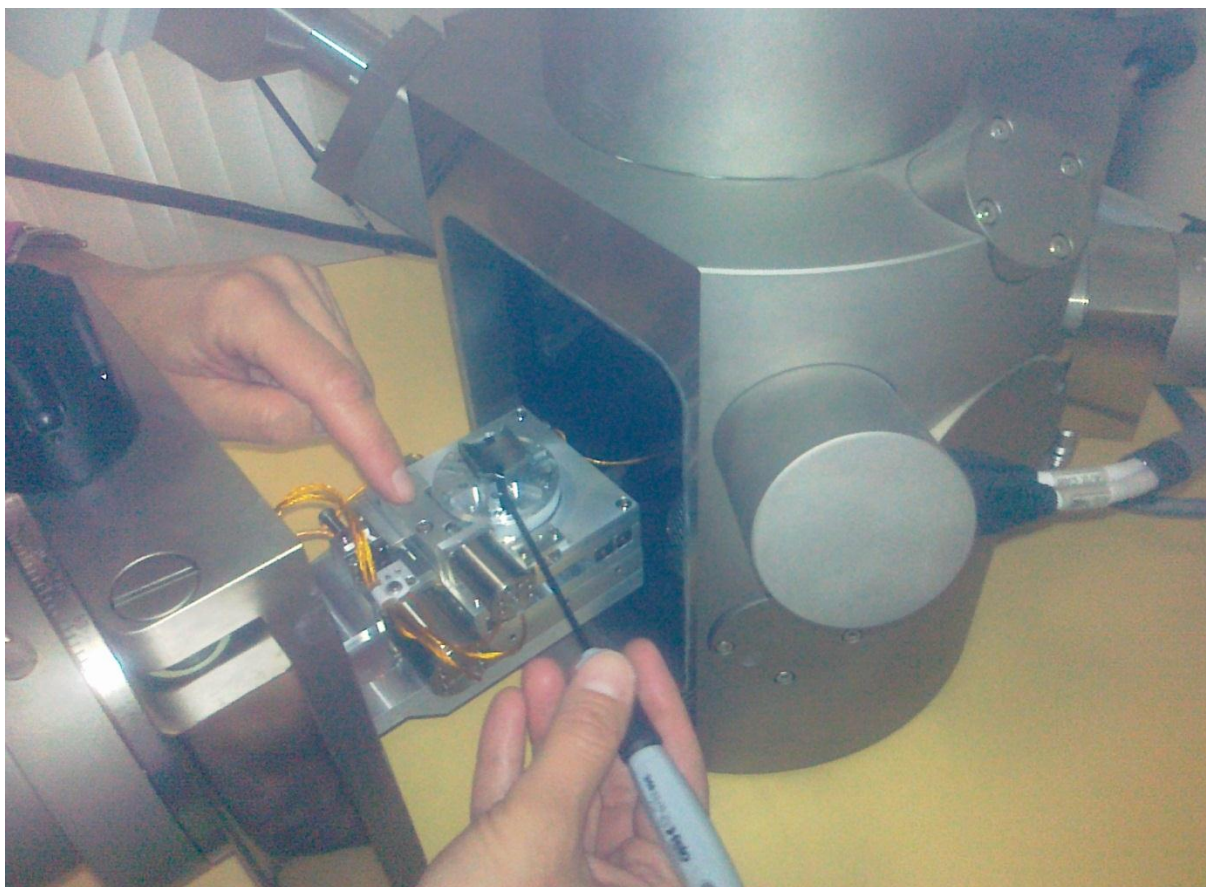
Slika 62. Parenje polimernog uzorka



Slika 63. Naprava za parenje polimernog uzorka



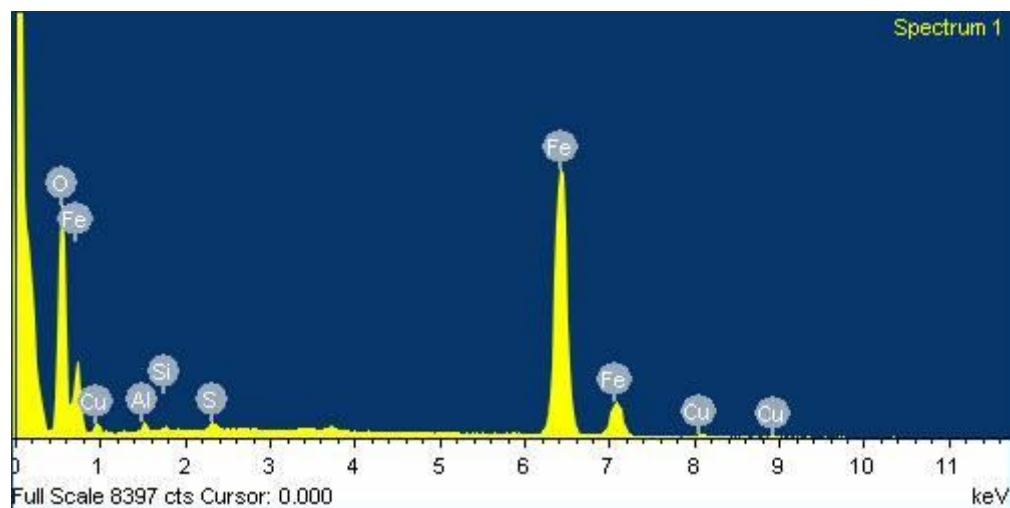
Slika 64. Razlika prije i poslije parenja na polimernom uzorku



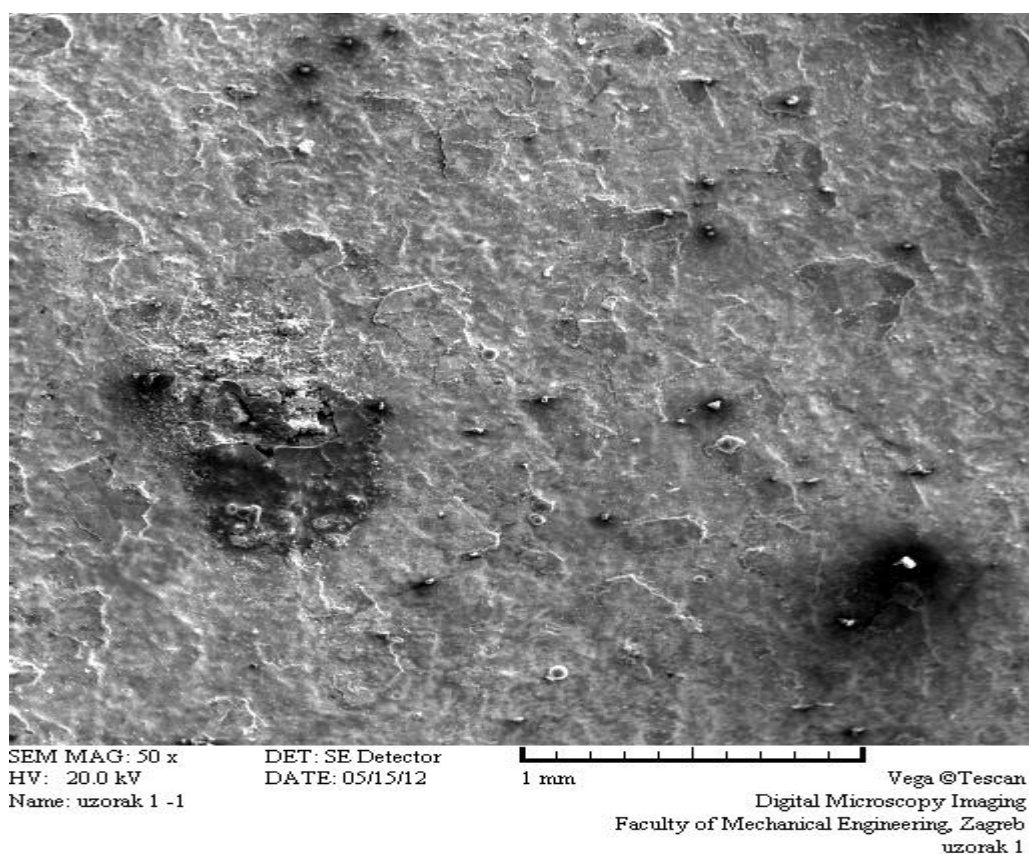
Slika 65. Stavljanje uzoraka u SEM

Nakon pripreme i stavljanja uzoraka u elektronski mikroskop, može se izvršiti analiza. Sama analiza se vrši na stolnom računalu koje je povezano na elektronski mikroskop, te softver na računalu obrađuje podatke i sliku.

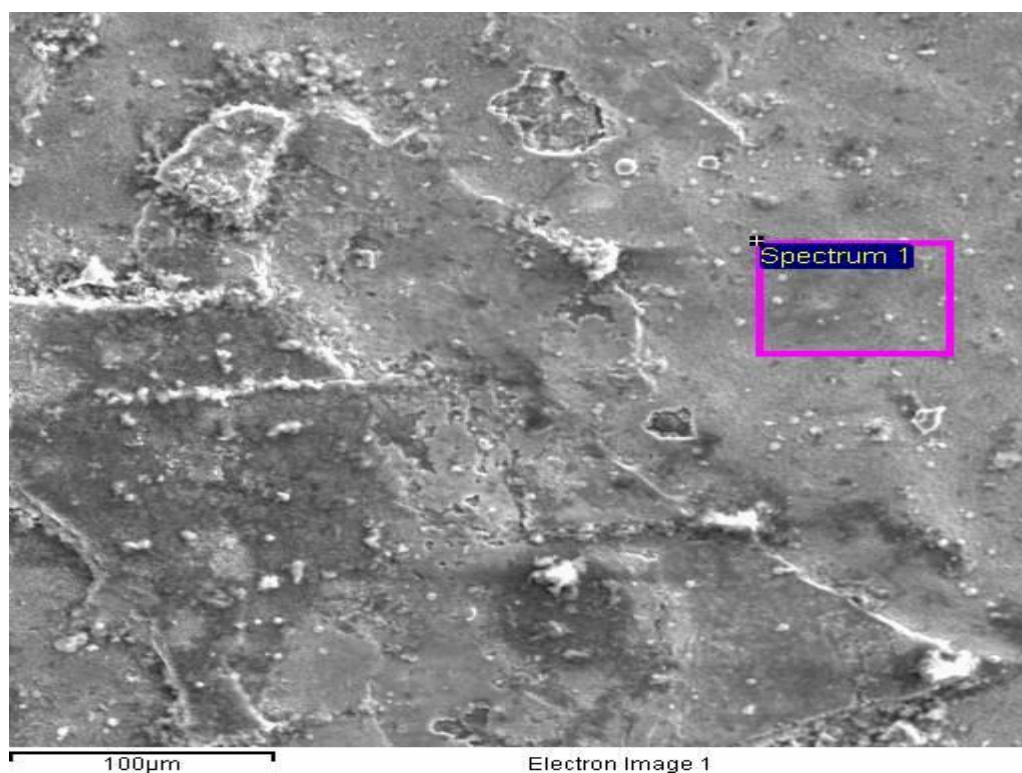
Na slijedećim slikama su prikazani rezultati ispitivanja:



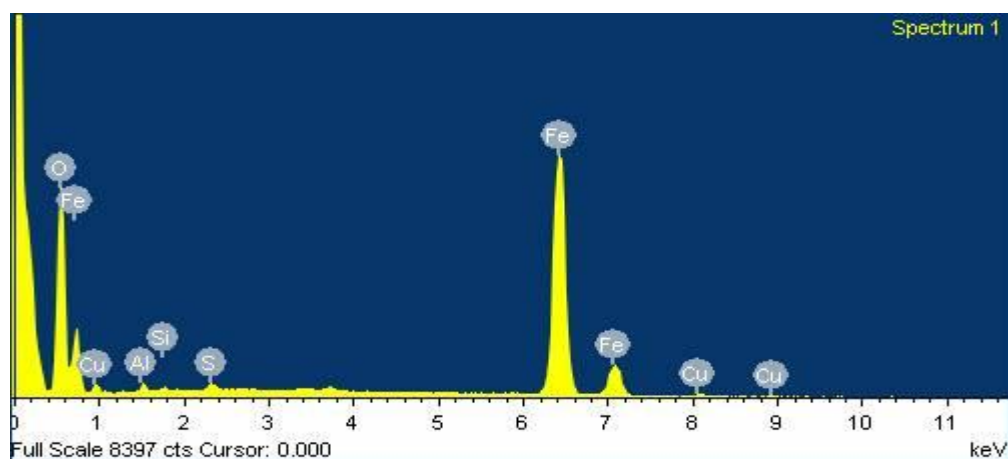
Slika 66. Sastav uzorka 1 – čelik sa dodacima



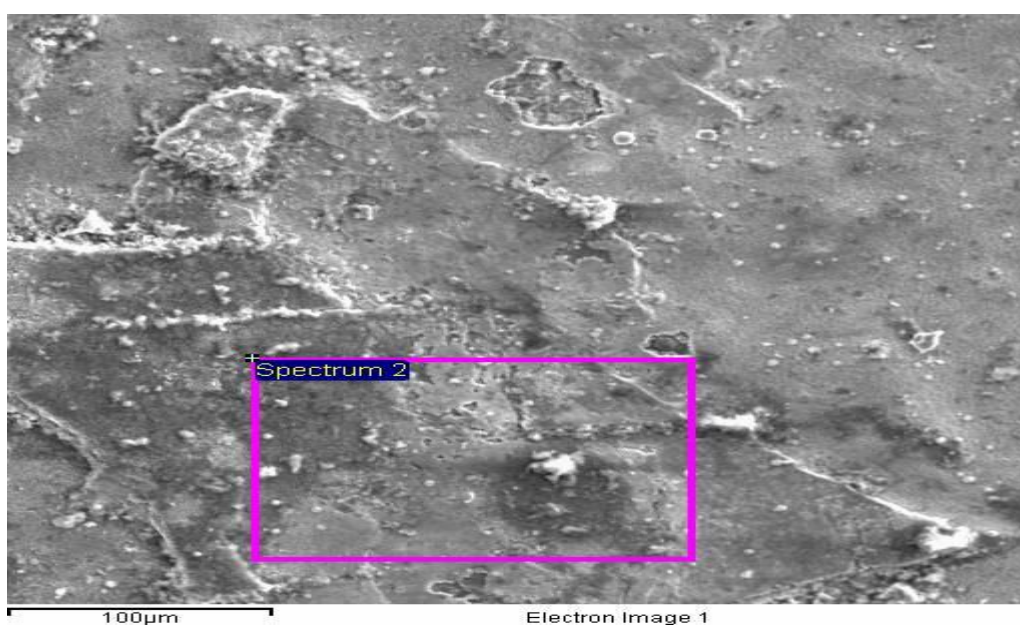
Slika 67. Slika erozivnog trošenja čelične cijevi gdje se točno vidi smjer strujanja fluida



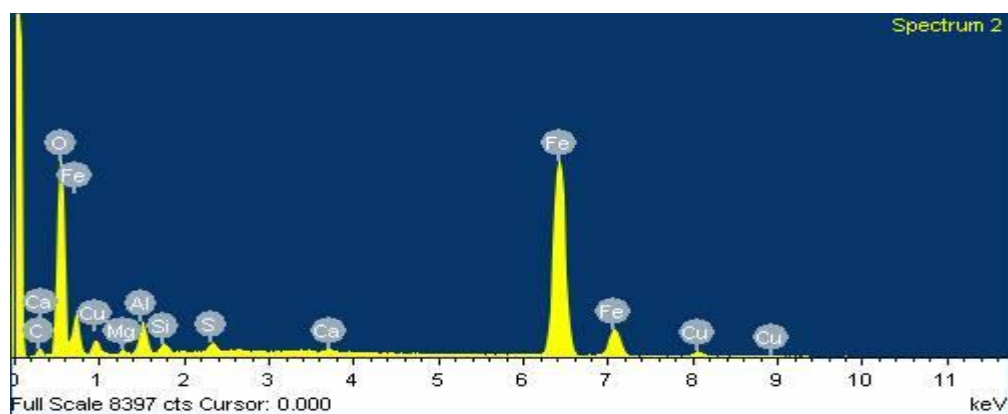
Slika 68. Erozivno trošenje uzorka 1 – još povećano



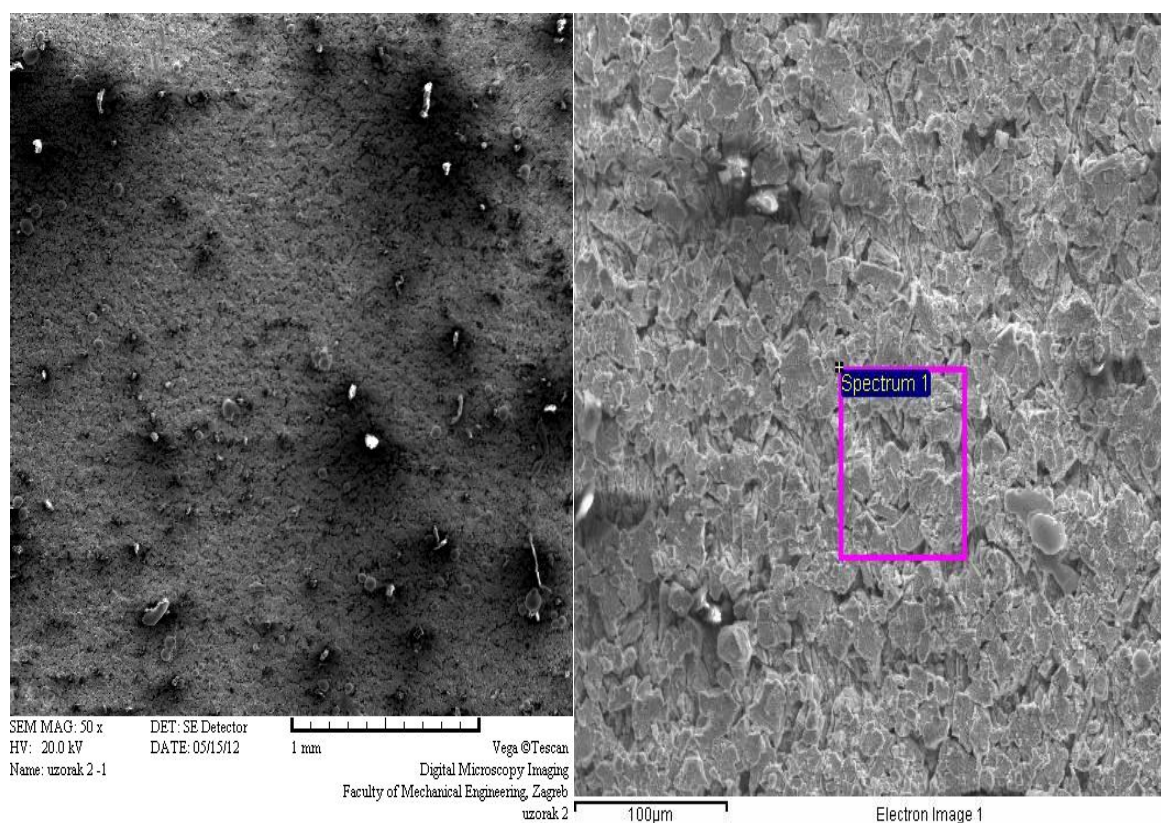
Slika 69. Kemijska analiza uzorka 1



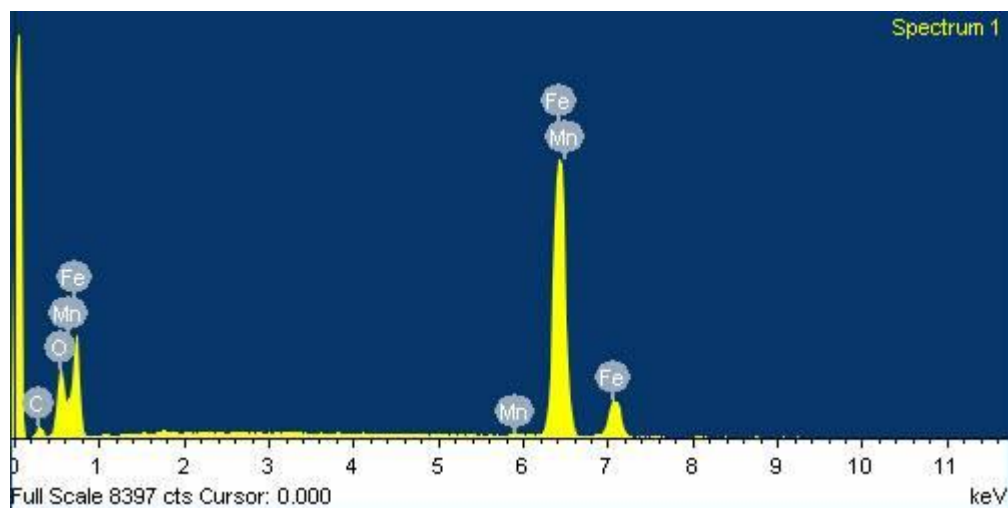
Slika 70. Erozivno trošenje povećano i kemijska analiza na tom dijelu



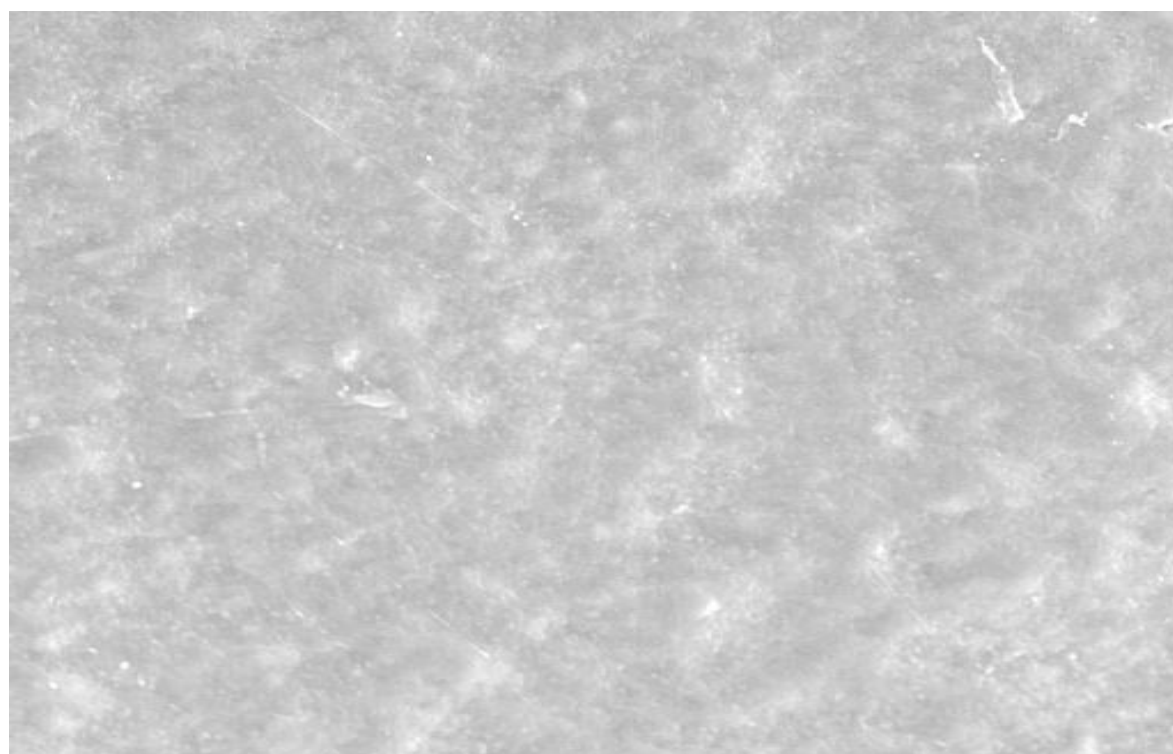
Slika 71. Kemijska analiza gdje se vidi da se na cijevi nalaze i čestice koje nisu sastav cijevi
(npr. kisik, kalcij i sumpor)



Slika 72. Erozivno trošenje povećano i kemijska analiza na tom dijelu



Slika 73. Kemijska analiza

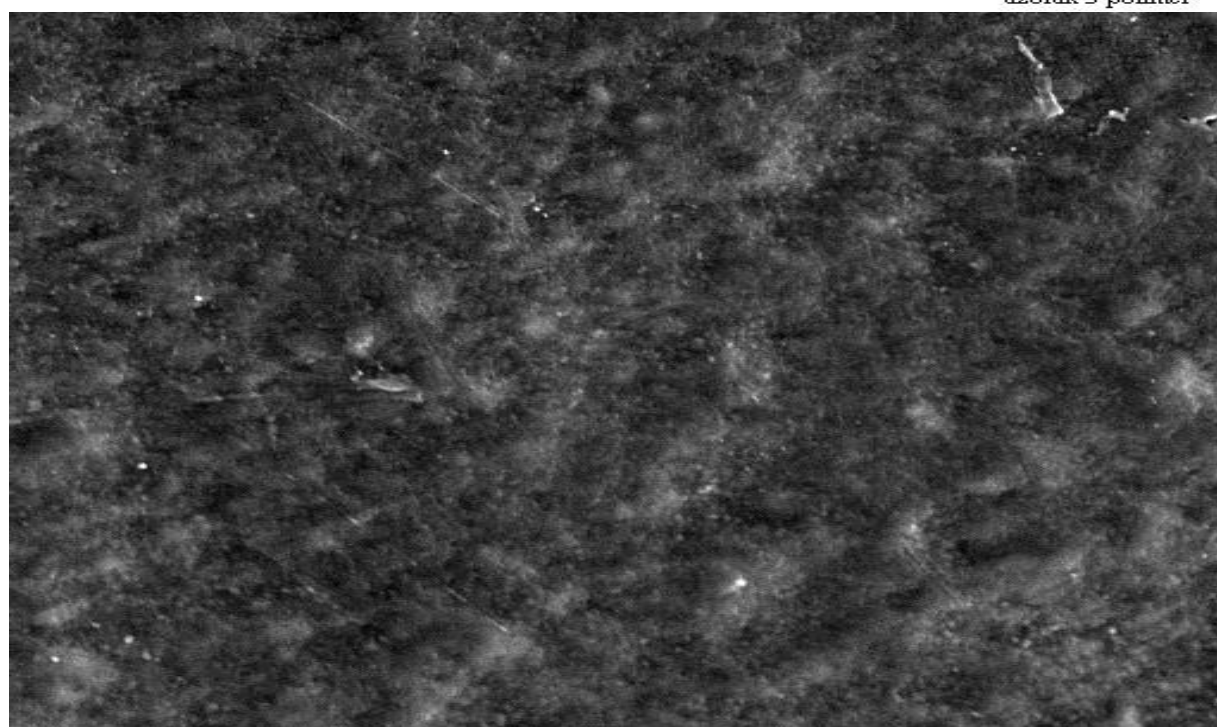


SEM MAG: 583 x
HV: 20.0 kV
Name: uzorak 3 -1

DET: SE Detector
DATE: 05/15/12

100 μm

Vega ©Tescan
Digital Microscopy Imaging
Faculty of Mechanical Engineering, Zagreb
uzorak 3 polimer



SEM MAG: 583 x
HV: 20.0 kV
Name: uzorak 3 -2

DET: SE Detector
DATE: 05/15/12

100 μm

Vega ©Tescan
Digital Microscopy Imaging
Faculty of Mechanical Engineering, Zagreb
uzorak 3 polimer

Slika 74. Uzorak 3 – bez paladija i sa paladijom

5.2. Identifikacija polimernog materijala cjevovoda

Polietileni visoke i srednje gustoće (PE-HD i PE-MD) koriste se kao materijali za proizvodnju cijevi za plinovode od 1970. godine. Korištenje tog materijala osigurava visoku sigurnost plinovoda kao i dug vijek trajanja. Daljnje prednosti su:

- mala specifična težina
- glatka unutrašnja površina, a s time manji gubici tlaka
- visoka savitljivost
- visoka otpornost prema koroziji

Postoji cijeli niz razloga za primjenu PE u izgradnji cjevovoda za transport vode, plina i drugih medija, a najvažniji su:

- Velika čvrstoća i žilavost, čak i na vrlo niskim temperaturama
- Mala specifična težina što olakšava transport i rukovanje prilikom montaže
- Velika fleksibilnost i elastičnost
- Lagano spajanje tehnologijom zavarivanja
- Glatka unutarnja stijenka, što sprječava taloženje i omogućuje odlične hidrauličke karakteristike
- Apsolutna vodonepropusnost
- Velika otpornost prema kemikalijama, kiselinama, abrazivnim medijima kao i prema koroziji i atmosferilijama.
- Velika otpornost prema mikrobima, te fiziološka neškodljivost

Da bi provjerili sastav materijala plastomerne cijevi, moraju se napraviti slijedeći testovi:

- Proba gorenja
- Gustoća materijala
- Talište

Sa napomenom da zadnji test nije napravljen, jer nije bio potreban.

5.2.1. Proba gorenja

Da bi se ustanovilo koja je vrsta materijala koji se analizira, koristi se slijedeći priručnik: „Simple Methods of Identification of Plastics“, Dietrich Braun, izdavač: Hanser publishers Munich Vienna New York Barcelona.

Postoje četiri osnovna kriterija koji se provjeravaju kod gorenja:

- Boja plamena
- Čađa
- pH vrijednost para
- miris

Nakon pripreme dva uzorka polimerne cijevi različitih dimenzija, stavi se jedan po jedan u keramičku posudicu i zapaljuje se iznad plamenika.



Slika 75. Ispitivanje vrste polimernog materijala gorenjem – uzorak 1



Slika 76. Ispitivanje vrste polimernog materijala gorenjem – uzorak 2

Dobiveni rezultati zapažanjem su slijedeći:

Uzorak 1: tali se, nije samogasiv, svijetleći plamen, ne čadi, miris parafina, neutralna reakcija para – zaključak je da se radi o POLIOLEFINU

Uzorak 2: tali se, nije samogasiv, svijetleći plamen, ne čadi, miris parafina, neutralna reakcija para – zaključak je da se radi o POLIOLEFINU



Slika 77. Lakmus papir za određivanje pH i keramička posuda

5.2.2. Gustoća materijala

Slijedeći korak je odrediti gustoću materijala. To se izvodi koristeći ASTM D792-91 standard. Za taj postupak se koristi izopropilni alkohol i voda, zato jer je gustoća polimera manja od gustoće vode, pa polimer ne bi potonuo. Nadalje prvo se izvaže uzorak na suho i dobivena vrijednost se zaokruži na četiri decimale, pa se nakon toga izvaže u kapljevini pomoću Mohr-Westphal vage (hidrostatska vaga).



Slika 78. Mohr-Westphal vaga i izopropilni alkohol pomiješan sa vodom

Da bi odredili gustoću kapljevine koristimo piknometar. To je bočica volumena 25 cm³ sa čepom koji ispušta višak tekućine. Kako je volumen tekućine poznat, izvaže se prazni piknometar, te nakon toga napunjeni, i zatim se jednostavno izračuna gustoća kapljevine.

Masa praznog piknometra: 17,5057 g

Masa punog piknometra: 41,3813 g

Razlika masa (težina kapljevine): 23,8756 g

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{23,8756g}{25cm^3} = 0,955024 \frac{g}{cm^3} = 955 \frac{kg}{m^3}$$

Sada kada se zna gustoća kapljevine mjeri se masa uzoraka. Prvo ide suho vaganje na običnoj vagi.



Slika 79. Vaga i mjerenje uzoraka 1 i 2

Dobiveni rezultati su:

Masa uzorka 1: 2,5580 g, Masa uzorka 2: 1,2426 g

Nakon suhog mjerenja red je došao na hidrostatsko mjerenje.



Slika 80. Vaga i hidrostatsko mjerenje uzoraka 1 i 2

Samo mjerenje se vrši tako da se stavi uteg od 20 g i te se pričekava da se letvica smiri (uravnoteži), nakon toga daljnjim dodavanjem jahača se pokušava uravnotežiti, pa se tako dobije točna masa uzorka.

Dobiveni rezultati su:

Masa uzorka 1: 19,925 g, Masa uzorka 2: 19,962 g

Sa dobivenim masama, pomoću slijedeće formule, može se točno izračunati gustoća ispitivanih uzoraka, te se na kraju izračunata gustoća može usporediti sa podacima proizvođača/prodavača.

$$\rho = \frac{m_{\text{suho}}}{m_{\text{suho}} - (20 - m_{\text{kapljevine}})} \cdot \rho_{\text{kapljevine}}$$

Za uzorak 1 rezultat je:

$$\rho = \frac{2,5580}{2,5580 - (20 - 19,925)} \cdot 0,955024 = 0,983871 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} = 983,871 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

Za uzorak 2 rezultat je:

$$\rho = \frac{1,2425}{1,2425 - (20 - 19,962)} \cdot 0,955024 = 0,9847 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} = 984,7 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

OSNOVNE ZNAČAJKE MATERIJALA TYPICAL PROPERTIES OF PEHD				
SVOJSTVO PROPERTY	NORMA STANDARD	JED. MJERE UNITS	VRIJEDNOST - VALUE	
			PE 80 (MRS 8)	PE 100 (MRS 10)
Gustoća Density	EN ISO 1183	kg/m ³	930 - 950	>950
Maseni protok taline MFR 190/5 Melt flow rate MFR 190/5	ISO 1133	g/10min	0,4 - 1,3	0,2 - 0,5
Čvrstoća Tensile stress yield	EN 638	N/mm ²	>18	>23
Modul elastičnosti Modulus of elasticity	ISO 527	N/mm ²	>600	>1000
Toplinska rastezljivost Thermal elongation	ASTM D696	K ⁻¹	(1,3 - 2) x 10 ⁻⁴	(1,3 - 2) x 10 ⁻⁴
Toplinska provodljivost 20°C Thermal conductivity 20°C	DIN 52612	W/mK	0,4	0,4
Površinski el. otpor Surface resistance	DIN 53482	Ω	>10 ¹³	>10 ¹³

Tablica 9. Osnovni podaci o PE-HD cijevi Drniš plast

Kada se usporede dobiveni podaci i podaci dani u tablici proizvođača Drniš plasta, te nakon što su uspoređene, stvarno se može reći da materijal, tj. ispitivani uzorci zadovoljavaju tvorničke specifikacije.

6. ZAKLJUČAK

Prirodni plin ima odliku da je jako vrijedan izvor energije, ali isto tako ima i manu da se uz njega vežu velike katastrofe vezane uz njegovo istarživanje i proizvodnju. Budući da oba svojstva prirodnog plina imaju značajan utjecaj na čovjeka i okoliš, potrebno je maksimalno iskoristiti sve prednosti i na minimum svesti s tim vezane kvarove. U ovom radu su opisani mehanizmi korozije na plinovodima sa posljedicom, odnosno kvarovi na cjevovodu koji dovode do gubitka života, štete na imovini, a čak i do gospodarskih gubitaka s nezamislivim posljedicama po okoliš. Zaključak je da je uzroke tih kvarova bolje spriječiti nego ispravljati. To se postiže pravilnim izborom materijala. Ispravnost provedenog izbora može se analizirati praćenjem trošenja korištenih dijelova cjevovoda pri čemu se može koristiti i mikroskopija. Kemijska analiza trošene površine daje nam podatke ne samo o kemijskim elementima prisutnim u korištenom materijalu nego i o kemijskim elementima prisutnim u mediju koji je prolazio kroz analizirani cjevovod.

PRILOZI

I. CD-R disc

LITERATURA

- [1] <http://www.nafta.hr/stari%20brojevi/2011/abstracts5-6b.html> , 02.04.2012.g.
- [2] <http://hr.wikipedia.org/wiki/Elektrokemija> 03.04.2012.g.
- [3] <http://www.google.hr/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=5&ved=0CEIQFjAE&url=http%3A%2F%2Fhrcak.srce.hr%2Ffile%2F104430&ei=ZOuLT4iWFsz24QSrvencCQ&usg=AFQjCNErGeJT1g9wz-s7Y89TqjpeypnLXA&sig2=0pDczMi2xsVhDDIgGbrtNQ> 03.04.2012.g.
- [4] „Tribologija“ – autorizirana predavanja, Krešimir Grilec, Vinko Ivušić, Zagreb 2011.g.
- [5] <http://www.google.hr/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=4&ved=0CDkQFjAD&url=http%3A%2F%2Fhrcak.srce.hr%2Ffile%2F94621&ei=ZOuLT4iWFsz24QSrvencCQ&usg=AFQjCNFefU8pf6avx83MA5jbFIUSrp8KEg&sig2=aqo-NNtZN6zfM9Ta9VWXXw> 04.04.2012.g.
- [6] <http://www.pfst.hr/old/data/materijali/skripta%28zasmtr%29.pdf> 04.04.2012.g.
- [7] „Postupci modificiranja i prevlačenja površina“, K. Grilec, T. Filetin, Zagreb 2004.g.
- [8] http://www.mup.hr/UserDocsImages/PA/onkd/3_4_2007/mrsic_zugaj.pdf, 10.06.2012.g